



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS

Diseño de materiales SAPO de poro pequeño para su ensayo como catalizadores en el proceso MTO

Memoria presentada por:

Irene Pinilla Herrero

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

Directores:

Dr. Enrique Sastre de Andrés

Dr. Carlos Márquez Álvarez

Grupo de Tamices Moleculares (GTM)
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP)
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)



*Con todo cariño,
a José Francisco y Elvira, mis Padres.*

“The wood should fear your hand, not the other way around [...]”

OK, Pai Mei, here I come”

Quentin Tarantino (Kill Bill, Vol.2)

“Empieza por el principio, y sigue hasta el final. Allí te paras”

Lewis Carrol (Alicia en el País de las Maravillas)

*Si vas a emprender tu viaje hacia Ítaca
pide que tu camino sea largo,
rico en aventuras, lleno de experiencias.*

*A Lestrigones y a Cíclopes
o al colérico Poseidón, no les temas,
no hallarás tales seres en tu ruta
si tu pensamiento es elevado y limpia
la emoción de tu espíritu y tu cuerpo.*

*Ni a Lestrigones ni a Cíclopes
Ni al airado Poseidón hallarás nunca,
si no los llevas dentro de tu alma,
si no es tu alma quien ante ti los pone.*

*Pide que tu camino sea largo.
Que numerosas sean las mañanas de verano
en que con placer y alegría
arribes a bahías antes nunca vistas.
Detente en los emporios de Fenicia
y compra hermosas mercancías,
madreperla y coral, y ámbar y ébano,
perfumes deliciosos y diversos,
invierte cuanto puedas en delicados y voluptuosos perfumes.
Visita muchas ciudades de Egipto
y con avidez aprende de sus sabios.*

*Lleva siempre a Ítaca en tu pensamiento.
Llegar allí es tu destino.
Mas no apresures el viaje.
Mejor que se extienda muchos años
y en tu vejez atraques en la isla
enriquecido con lo ganado en el camino
sin esperar que Ítaca te enriquezca.*

*Ítaca te ha regalado un hermoso viaje.
Sin ella no habrías emprendido el camino.
Pero no tiene ya nada que darte.*

*Aunque pobre la encuentres, Ítaca no te ha engañado.
Así, rico en saber y en vida, como te has vuelto,
entenderás al fin qué significan las Ítacas.*

Constantino Kavafis

“Sólo no puedes, con amigos sí”
La bola de cristal (RTVE)

En absoluto esta tesis es fruto de un trabajo individual. Sois muchos los que formáis parte de ella, ya sea de una manera directa o bien por la forma en que habéis sido parte de mí, de mi construcción personal, de mi motivación o de mi suerte. Además de haber trabajado en un grupo de investigación excelente, he podido contar con un buen número de personas estupendas en mi entorno más cercano. Eso es un hecho a tener en cuenta, y es, sin duda, de agradecer.

Diría que si los agradecimientos de las tesis son últimamente tan largos es porque quienes los escriben no pueden aceptar “el libro” simplemente como propio. En los años que se le dedican, la tesis es parte tanto de ti como de tu entorno, invade a tus allegados, pasa a ser uno más, va contigo a todas partes... Y te cuesta despedirla. Al menos por eso lo son los míos.

Inicialmente debo agradecer al CSIC la concesión de una beca JAE-Predoc para la realización de la Tesis Doctoral y la concesión de cofinanciación para una estancia en el extranjero. También querría agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y al Ministerio de Economía y Competitividad la concesión de los proyectos MAT2009-13569 y MAT2012-31127 con los que se ha financiado este trabajo.

Muchas gracias al Dr. Enrique Sastre y al Dr. Carlos Márquez, mis directores de tesis, por darme la ocasión de trabajar con vosotros. Gracias por vuestra ayuda en estos años, por la confianza que habéis depositado en mí y la libertad que he tenido para llevar el proyecto. Gracias por todas las oportunidades que me habéis dado (estancias, congresos, cursos...). Espero haber estado a la altura de vuestra confianza. Además, quiero darte las gracias, Quique, por tu gran calidad humana y tu positivismo, por tus buenos consejos y por tu manera de templar en momentos críticos. Y gracias a ti, Carlos, por tu precisión que me hace estar tranquila cuando presento cualquier trabajo; y por haber sido el “catalizador” para esto del *running*. La escritura de la tesis habría sido muy distinta sin la experiencia previa en otras carreras de fondo.

No puedo dejar pasar la oportunidad de expresar mi gratitud hacia mis profesores de química. En especial al Profesor Vicente Fernández Herrero, que es el origen de todo. Salimos encantados de tus clases, Vicente. Gracias por ser un profesor estupendo, que suelta las semillas y deja que el viento haga su labor con ellas, sin olvidarse de que a sus plantas crecientes no les falte sol. ¡Cuánto tienes que disfrutar paseando por los jardines! Gracias a Isabel Cuadrado, que cuatro años después de irme aún me haces sentir en la facultad como en casa. Gracias por tu vitalidad y entusiasmo en las clases, y por tu cariño.

Una de las cosas más bonitas del mundo de la investigación es el trabajo en equipo, el remar a la vez. Gracias a todos los que habéis colaborado con el desarrollo de este trabajo. A la Dra. Raquel García por recibirme en el 105, por guiarme con los primeros pasos en la preparación de los materiales y por enseñarme todo lo que pudiste al respecto. Muchas gracias por tus experimentos de síntesis de SAPO-42. Y también gracias, Raquel, por todos los buenos ratos en el 105 y fuera de él. Los pollitos te echan de menos, ya lo sabes. A Marisol Grande por presentarme al reactor y al cromatógrafo y después volver a presentármelos, por acudir al rescate en más de un momento clave de pánico con la catálisis. Y, ¿por qué no?, gracias, Marisol, por seguir insistiendo incansable cada vez que pensaba que me había librado de eso de: “Irene, las uñas...”. Lo voy a dejar, en serio. Muchas gracias a la Dra. Teresa Álvaro por abrir el camino, por compartir la puesta a punto y las condiciones óptimas, por tu SAPO-34 y por tu Tesis, que es mi libro de cabecera. Además, Tere, mi *pentant*, gracias por tu apoyo y tu

confianza que han ido in crescendo, porque somos un equipazo también fuera del ICP. Por estar en todas y por tantos momentos de diversión en cualquier ambiente. Gracias a Carlos Verdasco porque fue una experiencia muy interesante co-dirigir tu proyecto, por las síntesis y porque “*docendo discitur*”. Gracias al Dr. Luis Gómez-Hortigüela, por sentarte conmigo a estudiar y dibujar las estructuras (la introducción de la tesis, tan colorida, también te lo agradece). Gracias por los cálculos sobre la “comodidad” del coque en las cavidades de los catalizadores. Gracias también, Luis, por tantos cafés con tantas bromas y por aquel partido aislado (culpa mía) de baloncesto. Gracias al Dr. David Wragg por los cálculos, a partir de los patrones de difracción, de la expansión de las cavidades en los materiales desactivados y muchas gracias por los experimentos *in-situ* que estás llevando a cabo.

Inevitablemente me quedará corta al expresar mi gratitud hacia el Grupo de Tamices Moleculares (GTM). GRACIAS A TODOS. Al Prof. Joaquín Pérez Pariente, por darme la oportunidad de formar parte de tu grupo de investigación. Gracias, Joaquín, por compartir tus tantas y tan buenas ideas, por la destilación, por la Piedra Filosofal, por “las cosas de los metales”,... Gracias al Dr. Manuel Sánchez Sánchez por tu interés por todo, por tu pasión por la ciencia, por tus consejos, por tus propuestas. Gracias por tu estupendo afán de colaborar siempre. Muchas gracias por informarme sobre aquella nueva (y única) posibilidad para conseguir financiar una estancia. Esa experiencia tan enriquecedora sin duda te la debo en parte. Gracias a la Dra. Isabel Díaz, porque aunque quedó en el aire, lo pasé muy bien contigo “mirando en la oscuridad”. Gracias, Isabel, por la estela de buena onda que dejas por donde pasas y de la que siempre intento empaparme cuando me pilla cerca. Gracias a la Dra. Rosa Blanco, por tu buen talante, por tu franqueza y por poner siempre un comentario bonito y constructivo en los seminarios de grupo.

Habitantes del 105, gracias por hacerme ser de “la familia” desde el primer día. Gracias, Almu, por tu primer “comemos arriba, ¿subes?”, y por todos los demás. Gracias por tu cariño, que está por encima de mi actividad loca y mi humor cambiante. Por tu templanza, por estar siempre al otro lado del dique para cualquier cosa (para Origin, para Dropbox, para un chiste,...), por las confesiones de última hora. Muchas gracias, porque compartir el “laboratorio del silencio o el inglés”. Ha sido divertido, reconócelo. Oye, ¿escribimos otra? Muchas gracias a Ana Saugar, mi ángel de la guarda durante ese primer año de tesis-máster. Por tu amistad, por lo oportuna y atinada que eres. Gracias por las sesiones de motivación, por los bailes y las canciones a los amuletos de nuestros cromatógrafos, por compartir tanto, por cubrir mis puntos flacos. Ana, siempre ganamos. No puedo limitarme al tiempo de la tesis para darte las gracias, Bea. Gracias por hacer que rápidamente tuviera a alguien de total confianza al llegar a Madrid. Gracias por muchos buenos ratos, por muchos viajes, por muchas historias y muchas risas,... Gracias también por tu capacidad de esfuerzo a todos los niveles y por tu enorme generosidad. Fue una suerte encontrarte en el Módulo 0 y que te mudaras al 105. Pilar, ¿por qué has llegado tan tarde con lo bien que lo pasamos? Muchas gracias por tu fantástico sentido del humor, por tus valiosos consejos, por tu apoyo, ¡Cuánto sabes, y qué bien lo aplicas! Claudia, ha sido una genial compartir celda 101 con una persona tan atinadamente reflexiva como tú. Gracias por toda tu ayuda con el office y porque también eres responsable de que este tiempo haya sido mucho más llevadero de lo que me esperaba. Gracias, Isa, por el dinamismo que propagas por el instituto, por enseñarnos tanto y tan rigurosamente del TGA, y por perdonarnos tanto y tan amablemente nuestras metidas de pata con el sistema de calidad. Muchas gracias a los habitantes del 107; a Victoria y a Manuel Díaz (que aunque digas que eres de México, ya sé yo de sobra que eres compatriota Segoviano). Gracias a la rama histórica del GTM, Nacho, por lo que nos enriqueces con tu visión humanista del mundo.

No puedo resistirme: Javi, “gracias por el chocolate”. Y por todo lo que trae tu chocolate suizo consigo: risa, té, experimentos psicológicos, divagaciones en grupo, ratos de relajación, bromas,... Ya sabes que es verte entrar en el laboratorio y pensar: ¡Uí, ¡quiero un té! Espera... ¿No habrás estado haciendo un experimento psicológico conmigo? ¿No habré sido parte del GTM sólo para que hicieras ese experimento?... Y hablando de Suiza; si hay algo que no me ha gustado de la tesis ha sido que pasaras tan poco tiempo aquí, Ana Belén. He disfrutado mucho de tus visitas. Gracias porque eres un ejemplo, porque empujas (¿quizá sin intentarlo siquiera?) hacia el movimiento, hacia el intentarlo todo. Gracias por tus consejos, por tus mail, que pretendo convertir en cartas, y por los detalles cariñosos que aparecen en cualquier lugar.

Gracias a los “getemeros” visitantes: Negash, Solomon, Kiros, Taju, Lijalem, Cecilia, Ramón, May, Misa, Natalia,... por el tiempo que hemos compartido. Por mezclar culturas, por dejarnos probar comidas y bebidas, por dejarnos también tantas ganas de un reencuentro.

Gracias a todo el personal del ICP, porque hacéis posible que en el instituto pueda trabajarse eficientemente. Especialmente a la Unidad e Apoyo a la investigación, que hacéis tantos y tan fiables análisis. Gracias a Javi, a Susana, a Conchi, a Rosa, a Elisa, a Nieves porque no sé cuánto tiempo más habría necesitado sin vuestro trabajo para hacer la misma tesis. Gracias a Paco, de PID, por toda tu ayuda con el *Microactivity*, a veces simplemente a cambio de una cerveza que no te llegaste a cobrar. Estás a tiempo.

También he sido afortunada con los compañeros de pasillo. Gracias Vicente, por tu interés y por ser una inagotable fuente de información, y además de información a la última. Gracias a “las vecinas divinas”: Paloma, Susana, Almudena y Raquel, que han hecho que las comidas hayan sido ratos amenos de charla. Gracias, Susana, porque no se te pasa un “buenos días” y por los “¿tu has dormido aquí?”. Gracias a mi coach, Paloma, por tu “whatsapp-motivation”. Ana Serrano, estoy encantada de haber coincidido con una persona tan íntegra como tú. Muchas gracias por todo el bienestar que me transmites sea o no vía *reiki*.

I am really grateful to the people I met in Oslo. First of all, I would like to express my gratitude to Professor Unni Olsbye, for letting me work in your lab and for being always ready to share some of your time with me, discussing the testing results and providing lots of ideas. Thank you for your kindness that made those discussions so entertaining and for giving me the opportunity of going back to Oslo and finish what we started. I really enjoyed working with you and your crew, Unni. I also would like to thank to all the great people of the Catalysis Group, who made that cold and dark Oslo my home. I cannot thank you enough, Pablo and Marius, for showing me the lab and kindly helping me with the test rig. Thank you all for counting me in for the plans from the day one. Especially to Nataliia, who was always aware of all the social events in the city. Thanks, Kasia, for my first Halloween party (let’s make it a tradition!) and you, Rasmus, for the nice afternoons running in Sognsvann. Gracias, Selene, por todos los ratos divertidos que hemos pasado. ¡Así no hace falta aceite de pescado para pasar el invierno! Muchas gracias, Dani, por ser un vecino de rig genial, por la cerveza casera y por tu ayuda científica y personal. Gracias, Juan, por tan buenas risas que contamos como entrenamiento, que ya se sabe que no se puede subir a 70° Norte y no lucir palmito en la nieve. Meeting you in Oslo was a superb stroke of luck.

De la UAM, quiero darle las gracias a mis compañeros, que insistieron en ser mis amigos. A Albano Galán, que no tengo ni idea de cuándo llegó, pero sé que se va a quedar. “The best kind of friend is the kind you can sit on a porch swing with, never say a word, and then walk away feeling like it was the best conversation you’ve ever had”. Gracias por tanta complicidad y tanta confianza, Albano. Tarragona no es Minsk. Burdeos no es Minsk. Y si estuvieras allí,

Minsk no sería Minsk. A Silber, por tu buen gusto y por tu carisma a pesar de ese humor tan negro tuyo. A Alba Mota, que me cuidó tanto y seguiría haciéndolo de estar en su mano. A Sofía y a Toti que insisten en que sigamos viéndonos (y lo logran a veces). A Morales, a Raquel, a Rosa, a Fran,... Fue un tiempo estupendo, chicos. Allí empezó todo.

Dicen que los amigos que duran más de ocho años son para siempre. Con vosotras no cabe duda. Gracias a mis amigas de siempre, que me habéis hecho desconectar, que es tan necesario, y que habéis aceptado a mi tesis en el grupo casi pidiendo cerveza también para ella. Gracias por vuestro cariño tan patente y vuestra amistad tan sólida. En especial a Paloma, por tu empujón de moral, por compartir siempre tu tiempo (y tu espacio) conmigo, por tus palabras precisas, atinadas y cargadas siempre de cariño. También especialmente a Erica y a Blanca por todo lo que me habéis animado con esto, por reforzar la idea de que es lo que tengo que hacer. Sé que el abandono al que os he tenido sometidas. Gracias por resistir.

En el ámbito de “mi construcción personal” quiero darle las gracias a mi familia. A mis abuelos, por cuánto me han cuidado y querido siempre. A Cunino y Julia por los desayunos, más que a la carta, los pijamas calentitos, los bocadillos de chocolate, las canciones, los mejores huevos fritos que hay,... Por todo lo que he crecido,... ¡Gracias! A Juanjo por los bocadillos de sardinilla, los taquitos de jamón, los chistes, el interés con que escuchas y tu intención de aprender de todo. Gracias a Dindán por adoptarme todos los sábados que salía en Cuéllar, por elegir mi ropa mejor que yo, por haber estado siempre para aplaudir cualquier cosa, porque sé cómo lo habrías disfrutado y porque aunque no se pueda oír, cuento con un nítido ¡Bravo! Gracias a Tito, una tía como pocas, por todo el tiempo que nos has dedicado, por ser compinche, por las charlas de los viajes Madrid-Gómez. Por tu interés en el proyecto y tu renegar, desconfiada, después. Muchas gracias, Casandra, por el papelón de hermana mayor que has hecho. Por llevarme aquí y allá, por colarme, por ser tantas veces mi pareja de baile, por enseñarme de todo, por hacer que no pase mucho tiempo sin que nos veamos. Crecer contigo ha sido un placer. Gracias a Jesús, por integrarte tan bien en esta familia loca aportando tu famoso “falsete” y por estar siempre al quite, como si no te costara, con cualquier problema informático que pueda surgir. Se escribe tranquila sabiendo que las copias de seguridad son simples formalidades estando tú ahí para salvarme en caso de necesidad. Gracias a Ariadna, porque el tiempo contigo renueva a cualquiera ¡Ya verás ahora cuánto vamos a jugar!

A mis padres. “Ire, dinos cómo podemos echarte una mano”. Es increíble que penséis en ayudarme aún más. Por vuestro inestimable y constante apoyo, por vuestro cariño y por vuestro esfuerzo que hace que mi esfuerzo tenga un fruto multiplicado, me siento profundamente agradecida. Gracias, Papá, por las canciones a dúo, por los regeneradores paseos en el Malucas, que refrescan los pulmones y la mente. Gracias por todas las ideas ingeniosas que tienes y lo hábilmente que las pones en marcha. Gracias a ti, Mamá, por enseñarme con el ejemplo a pelear y a buscar las causas que lo merecen, por tus conversaciones sobre los grandes temas y por llevar la luz de la inspiración a unos caminos en los que disfruto muchísimo.

Jorge, esto es también tuyo, ya lo sabes. ¡Cuánto me has apoyado! No sólo en estos meses de escritura, sino durante toda la tesis. Y siempre. Gracias por empeñarte en conocerme cada vez más, y por quererme así, tal cual, tanto, tan bien. Gracias por tu manera de vivir que hace que el tiempo fuera del laboratorio sea tan apasionante como dentro. Gracias por la risa diaria, por lo diver que eres y lo balsámico también. Gracias por apostar tan duro y tan seguro por mí. Para cualquier combate, no podría tener a nadie mejor en mi rincón (intento ser también para ti una buena “mano derecha”. Ya lo conseguiré, ya...). Gracias porque eres un tipo increíble, y así todo rueda mejor. *That's what's up!*

Irene

RESUMEN

Las olefinas de cadena corta (C2-C4), que son uno de los intermedios petroquímicos más demandados en la actualidad, se obtienen tradicionalmente por procesos que emplean petróleo como materia prima. La creciente demanda de dichas olefinas junto con el previsible descenso de las reservas mundiales de petróleo, pone de manifiesto la necesidad obtener olefinas ligeras a partir de recursos alternativos al petróleo y más respetuosos con el medio ambiente. En este sentido, la producción de olefinas a partir de metanol (proceso MTO: *Methanol to Olefins*) es una alternativa atractiva, ya que el metanol puede obtenerse desde una amplia variedad de materias primas, ya sea vía gas de síntesis a partir de cualquier fuente de carbono gasificable, incluyendo la biomasa, o por captura química de CO₂.

Para la transformación de metanol a olefinas ligeras, es necesaria la presencia de un catalizador sólido ácido de tipo zeolítico. De entre los materiales zeolíticos, los silicoaluminofosfatos de poro pequeño, son los más empleados como catalizadores del proceso. Concretamente, el SAPO-34 presenta un excelente comportamiento, alcanzándose con él selectividades a olefinas ligeras superiores al 80%. Si bien es cierto que sufre una rápida desactivación en las condiciones de reacción, es posible paliarla por optimización de sus propiedades fisicoquímicas. Sin embargo, la distribución de productos es muy compleja y, según se ha demostrado, dependiente del ciclo mecanístico de la reacción (*dual cycle hydrocarbon-pool*). De esa manera, el control del mecanismo resulta una herramienta de gran utilidad a la hora de dirigir la selectividad a los productos más demandados por la industria en cada momento. Es sabido que tanto las características topológicas de la estructura microporosa del material como sus propiedades fisicoquímicas determinan el tipo de especies involucradas en el mecanismo de reacción y de desactivación, influyendo en la selectividad y el tiempo de vida de los catalizadores.

En esta tesis se han empleado materiales de tipo SAPO con estructuras similares a la del SAPO-34 para su síntesis, caracterización y ensayo catalítico. En concreto se seleccionaron los materiales SAPO-35, SAPO-56, STA-7 y SAPO-42 cuyos códigos estructurales son **LEV**, **AFX**, **SAV** y **LTA** respectivamente. El objetivo es poder estudiar las diferencias de comportamiento derivadas de las diferencias estructurales por una parte, y por otra llevar a cabo modificaciones en el proceso de síntesis de los materiales encaminadas a la obtención de SAPO con propiedades fisicoquímicas tales que los hagan catalizadores más estables en el proceso.

Concretamente, se han empleado estrategias encaminadas al control de la acidez, el tamaño cristalino y las propiedades texturales, ya que son tres piezas clave que definen el comportamiento de los materiales como catalizadores del proceso MTO. Con ese propósito, se han variado las condiciones experimentales de síntesis (tiempo, tipo de calefacción y temperatura de síntesis) así como las fuentes de aluminio y silicio empleadas. También se han empleado aditivos con la intención de generar mesoporosidad y facilitar la accesibilidad a los centros activos de los catalizadores, y se ha variado la composición de los geles de síntesis, de manera que se pueda evaluar el efecto de un posible cambio de acidez. Para el estudio de la influencia de la topología en el comportamiento catalítico se han seleccionado materiales con propiedades fisicoquímicas lo más similares posible, de manera que el efecto de la topología pueda estudiarse de manera aislada. El estudio emplea resultados de ensayos catalíticos a diferentes velocidades espaciales así como análisis de la composición de los productos de reacción y de los compuestos retenidos en el interior de los catalizadores a distintos tiempos.

Se observó que el SAPO-35 no es muy susceptible a la modificación de sus propiedades fisicoquímicas por empleo de estrategias de síntesis que sí dan resultado en otros materiales. Aun así, la reducción del tamaño de cristal derivada del empleo del horno de microondas para la síntesis, o el aumento de la superficie externa logrado por el uso de carbón como aditivo generador de mesoporosidad, tienen un efecto facilitando la accesibilidad de los centros activos del catalizador, lo que hace que se registre un aumento en el tiempo de vida. Otra estrategia, como el empleo de un aminoazúcar como aditivo en los geles de síntesis, conduce a la obtención de cristales de menor tamaño gracias a un efecto de bloqueo del crecimiento cristalino. Por último, la disminución de acidez por incorporación de Co(II) como dopante en los materiales SAPO-35 resulta en una mejora del comportamiento del catalizador frente a la desactivación.

En cuanto a los estudios llevados a cabo empleando catalizadores con estructuras microporosas con distintas topologías, se puede concluir que el tipo de moléculas que se forman en el interior de los SAPO durante el transcurso de la reacción está íntimamente relacionado con la topología, y viene determinado principalmente por el tamaño y la forma de las cajas y las ventanas de los catalizadores, por lo que pequeñas diferencias estructurales implican importantes variaciones en el comportamiento de los materiales como catalizadores.

SUMMARY

Short chain olefins (C2-C4), which are among the most demanded intermediates in the petrochemical industry nowadays, are traditionally obtained by different processes that employ petroleum as feedstock. The increasing demand of light olefins as well as the foreseeable decrease in the world crude oil reserves, reveal the necessity of implementing new processes to obtain these valuable compounds from alternative sources and employing environmentally friendly technologies. In this way, the MTO process (methanol to olefins) provides an efficient route for the production of light olefins from other feedstocks. The main advantage of the MTO technology is that methanol can be easily obtained via syngas produced by gasification of different carbon sources, either fossil (coal or natural gas) or renewable (biomass), and also by CO₂ recycling via hydrogenation.

The MTO reaction requires the presence of a zeolite-type catalyst. Among the different zeolitic materials, small pore silicoaluminophosphate (SAPO) show an especially interesting behavior. Specifically, SAPO-34 (with CHA topology) is the most promising one, as it shows a high activity and provides selectivities to light olefins up to 80%. Still, these catalysts suffer a rapid deactivation under MTO reaction conditions. However, it is possible to increase the life time of the catalyst by controlling and optimizing its physicochemical properties.

Even if the selectivities to C2-C4 olefins are quite high, the product distribution is broad, and it has been demonstrated that it is linked to the reaction mechanism (dual cycle hydrocarbon-pool), so that modulating the mechanism can be a useful approach to control the product distribution. It is accepted that the physicochemical properties and framework topology of the catalysts control the type of intermediate molecules involved in the complex reaction path and the deactivation pathway, thus directing the selectivity and the lifetime of the catalysts.

In this Thesis, SAPO materials structurally close to SAPO-34 have been synthesized, characterized and tested as catalysts in the MTO process. Specifically, SAPO-35, SAPO-56, STA-7 and SAPO-42 (with framework types **LEV**, **AFX**, **SAV** and **LTA** respectively) have been selected. The objective is to study the differences in the catalytic behavior depending on the topological features, and to optimize the physicochemical properties of the zeolitic materials by synthesis modifications in order to obtain improved catalysts for the process.

Three main parameters, the textural properties, the crystal size and the acidity of the silicoaluminophosphate, have been found to be key parameters that influence the catalytic behaviour, so they must be controlled by using different procedures. Some of the synthesis strategies employed are the use of mesopore-modifier additives, the variation of the synthesis gel composition and the use of different silicon and aluminum sources or the change of experimental synthesis conditions such as ageing temperature and time and type of heating.

The synthesis strategies employed did not cause remarkable changes in the physicochemical properties of SAPO-35 catalysts. Nonetheless, the reduction of the crystal size caused by the use of microwave radiation to crystallize the material, or the increase of the external surface area derived from the use of mesoporegen additives, contributed to the enhancement of the diffusivity and, thus, provoked an increase in the lifetime. Another strategy, such as the use of an aminosugar as synthesis additive, drove to an important reduction of the crystal size. Finally, the decrease of acidity of SAPO-35 by incorporation of Co(II) in the framework resulted in a slower deactivation of the catalyst.

The catalyst lifetime and the selectivity towards different products are also dependent on the structure of the material that is employed to catalyze the MTO reaction, so it would be interesting to link the catalytic behavior with the topology of each sample. It is known that the physicochemical properties of the catalyst play an important role in their behavior, so SAPO samples with similar properties but different topology must be employed for the study, thus isolating the effect caused by the topology in the catalytic behavior of the SAPO samples. Changes in the space velocity as well as analysis of the composition of the retained organic molecules in the gradually deactivated catalyst were necessary to elucidate the origin of the deactivation. It was observed that the kind of molecules formed inside the cages of the zeolitic material are closely related with the size and shape of the cages. Those molecules define the selectivity and are the origin of the deactivation of the catalysts. This study shows that small structural differences may cause significant alterations in the catalytic performance.

ÍNDICE

1. <u>INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. LA INDUSTRIA QUÍMICA Y LA CATÁLISIS	4
1.1.1. PROCESOS QUÍMICOS CATALIZADOS	5
1.1.2. INDUSTRIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS	7
1.1.3. PROCESOS TRADICIONALES DE OBTENCIÓN DE OLEFINAS	11
1.2. EL PROCESO DE CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO)	11
1.2.1. DESARROLLO COMERCIAL DEL PROCESO MTO	11
1.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN	17
1.2.3. DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	20
1.3. MATERIALES ZEOLÍTICOS	24
1.3.1. ZEOTIPOS	26
1.3.2. MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA Y ACIDEZ	27
1.3.3. SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS	30
1.3.4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS	32
1.3.5. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS EMPLEADAS EN ESTA TESIS	35
1.3.6. SÍNTESIS DE MATERIALES SAPO CON PROPIEDADES MEJORADAS COMO CATALIZADORES DEL PROCESO MTO	44
1.4. BIBLIOGRAFÍA	47
2. <u>OBJETIVOS</u>	55
3. <u>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</u>	59
3.1. REACTIVOS EMPLEADOS	63
3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO	63
3.2.1. PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS	64
3.2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35	65
3.2.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-56	70
3.2.4. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES STA-7	70
3.2.5. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-42	71
3.3. CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS	72

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	74
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (DRX)	74
3.4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	76
3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	76
3.4.4. ANÁLISIS QUÍMICO	77
3.4.5. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO	78
3.4.6. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	80
3.4.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	81
3.4.8. TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE AMONÍACO (TPD)	82
3.4.9. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR) UTILIZANDO ACETONITRILLO COMO MOLÉCULA Sonda	83
3.5. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO)	85
3.5.1. EQUIPOS DE REACCIÓN EMPLEADOS	85
3.5.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	89
3.5.3. CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y LA SELECTIVIDAD	91
3.5.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COQUE FORMADO	91
3.5.5. DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN ESTÁNDAR Y RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	93
3.6. BIBLIOGRAFÍA	97
 4. <u>INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE SÍNTESIS EN LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL SILICOALUMINOFOSFATO SAPO-35</u>	 99
4.1. INTRODUCCIÓN	102
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS	103
4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	108
4.2.3. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES CON MORFOLOGÍA ACICULAR	139
4.2.4. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO	148
4.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	154
4.4. BIBLIOGRAFÍA	155

5. <u>PREPARACIÓN DE SAPO-35 EMPLEANDO AGENTES GENERADORES DE MESOPOROSIDAD</u>	157
5.1. INTRODUCCIÓN	160
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	161
5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35	161
5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	163
5.2.3. ENSAYO CATALÍTICO DE LOS MATERIALES PREPARADOS	183
5.3. CONCLUSIONES	188
5.4. BIBLIOGRAFÍA.....	188
 6. <u>PREPARACIÓN Y ENSAYO CATALÍTICO DE SAPO-35 EMPLEANDO MONOSACÁRIDOS COMO ADITIVOS EN LOS GELES DE SÍNTESIS</u>	 191
6.1. INTRODUCCIÓN	194
6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	195
6.2.1. SÍNTESIS DE LOS SILICOALUMINOFOSFATOS	195
6.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	198
6.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO DE LOS MATERIALES PREPARADOS Y CARACTERIZADOS	217
6.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	224
6.4. BIBLIOGRAFÍA.....	225
 7. <u>ESTUDIO DE MATERIALES DE TIPO SAPO-35 DOPADOS CON Co(II)</u>	 227
7.1. INTRODUCCIÓN	230
7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	230
7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS	230
7.2.2. PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS	231
7.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO	247

7.3. CONCLUSIONES	250
7.4. BIBLIOGRAFÍA.....	251
 8. <u>INFLUENCIA DE LAS DIFERENCIAS TOPOLÓGICAS DE SAPO DE PORO PEQUEÑO EN SU COMPORTAMIENTO CATALÍTICO EN EL PROCESO MTO</u>	 227
8.1. INTRODUCCIÓN	256
8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	256
8.2.1. CATALIZADORES SAPO DE PORO PEQUEÑO CON DISTINTAS TOPOLOGÍAS	257
8.2.2. INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS SAPO	280
8.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO	315
8.4. BIBLIOGRAFÍA.....	316
 9. <u>CONCLUSIONES/ CONCLUSIONS</u>	 319
 <u>ANEXO</u>	 327

CAPÍTULO 1

Introducción

CAPÍTULO 1

ÍNDICE:

1.1. LA INDUSTRIA QUÍMICA Y LA CATÁLISIS.....	4
1.1.1. PROCESOS QUÍMICOS CATALIZADOS	5
1.1.2. INDUSTRIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS.....	7
1.1.3. PROCESOS TRADICIONALES DE OBTENCIÓN DE OLEFINAS.....	11
1.2. EL PROCESO DE CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO).....	11
1.2.1. DESARROLLO COMERCIAL DEL PROCESO MTO	11
1.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN.....	17
1.2.3. DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	20
1.3. MATERIALES ZEOLÍTICOS	24
1.3.1. ZEOTIPOS	26
1.3.2. MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA Y ACIDEZ	27
1.3.3. SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS	30
1.3.4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS	32
1.3.5. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS EMPLEADAS EN ESTA TESIS	35
1.3.5.1. Estructura de tipo LEV, SAPO-35.....	37
1.3.5.2. Estructura de tipo AFX, SAPO-56	38
1.3.5.3. Estructura de tipo SAV, STA-7.....	40
1.3.5.4. Estructura de tipo LTA, SAPO-42.....	42
1.3.6. SÍNTESIS DE MATERIALES SAPO CON PROPIEDADES MEJORADAS COMO CATALIZADORES DEL PROCESO MTO	44
1.3.6.1. Control del tamaño de cristal.....	44
1.3.6.2. Control de la acidez	45
1.3.6.3. Materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada	46
1.4. BIBLIOGRAFÍA.....	47

1.1. LA INDUSTRIA QUÍMICA Y LA CATÁLISIS

En la condición humana está el deseo de transformar la naturaleza para conseguir bienes y objetos que antes no existían y que mejoran la calidad de vida. El crecimiento de la población y de sus necesidades hace que el grado de transformación de los recursos naturales sea cada vez mayor y más complejo.

La industria química se encarga de la extracción, tratamiento y procesado de materias primas (naturales o sintéticas) y de su transformación en otros productos distintos y con propiedades tales que se adapten a las necesidades del ser humano en cada momento, mejorando sus condiciones de vida. Atendiendo al tipo de materia prima que empleen, las industrias químicas pueden catalogarse como industrias químicas de base o industrias químicas de transformación. En el primer caso se utilizan materias primas naturales y se fabrican productos sencillos semielaborados que son generalmente consumidos como materia prima por otras industrias. Las dos ramas más importantes de la industria química de base son la carboquímica y la petroquímica. Las industrias químicas de transformación son aquellas cuya actividad se dirige a la fabricación de productos para el consumo directo de las personas, empleando como materia prima productos elaborados por las industrias químicas de base. Es decir, a partir de productos intermedios semielaborados en las industrias de base, generan nuevos productos listos para salir al mercado.

La industria química actual se encuentra con el reto de la superpoblación mundial a la que debe abastecer y con el inminente problema de la conservación de los recursos naturales y del respeto medioambiental. En este marco, cada vez más se establece como objetivo de la industria química la elaboración de productos de alta calidad con el menor coste posible y tratando de ocasionar el menor daño al medio ambiente. Para afrontar ese reto, se recurre a la inversión en investigación, que está positivamente relacionada con el aumento de los beneficios de la empresa, ya que la investigación tiende a centrarse en encontrar nuevas vías para proporcionar un mejor producto con costes más reducidos. La investigación en la industria química toma dos vías. Por una parte se investigan nuevos productos y procesos que puedan emplearse como base del desarrollo industrial a largo plazo. Otra gran parte de la investigación industrial se centra en la mejora continua y el perfeccionamiento de los procesos y productos ya existentes, buscando hacerlos más eficientes, rentables y respetuosos medioambientalmente.

Gracias a las anteriores inversiones en investigación, la industria química de hoy en día está basada en la catálisis. Más del 85% de los productos químicos que se

manufacturan actualmente se obtienen mediante procesos en los que al menos en una etapa se precisa de un catalizador, y cada vez más ese porcentaje tiende a subir. De esa manera, la catálisis resulta una ciencia esencial para el confort y la seguridad de la sociedad. Además, el impacto ambiental de la catálisis es inmenso. La necesidad de paliar los efectos de las emisiones de gases o del vertido de residuos junto con la predecible escasez de recursos naturales han provocado una estimulación del descubrimiento, desarrollo y mejora de procesos que minimicen el uso de algunas materias primas y que reduzcan la liberación de compuestos nocivos, para lo cual ha sido clave el papel de la catálisis.

1.1.1. PROCESOS QUÍMICOS CATALIZADOS

Se conoce como catálisis al proceso por el cual se modifica la velocidad de una reacción química gracias a la participación en ella de un catalizador. Según la definición de la IUPAC de 1981, un catalizador es “aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada” (Fig.1.1).

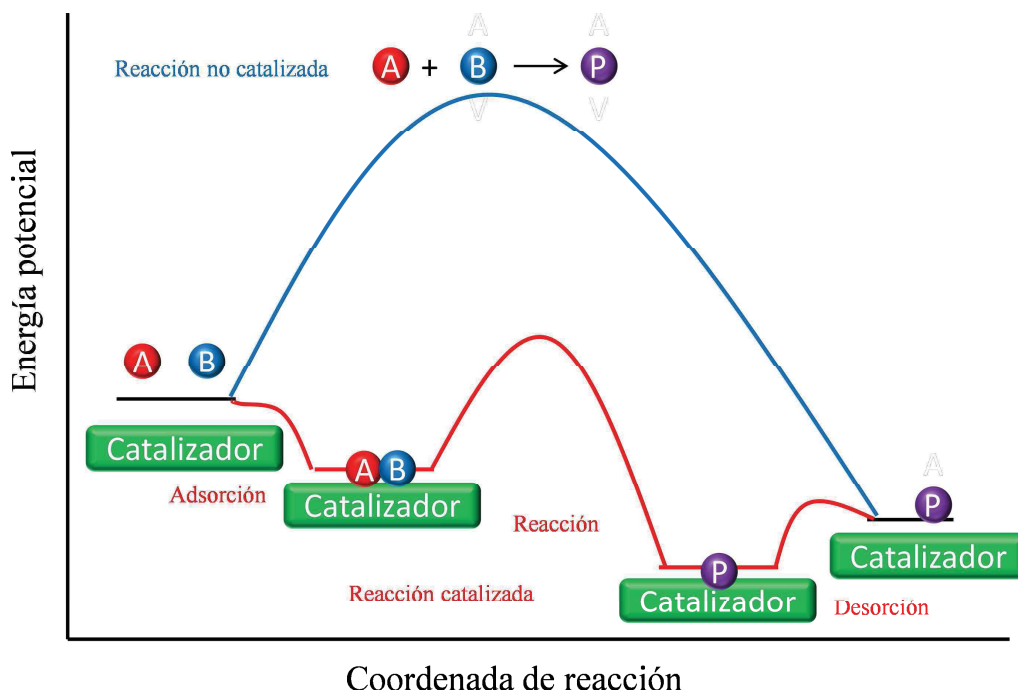


Figura 1.1. Diagrama energético de una reacción no catalizada frente a una catalizada.

El catalizador ofrece una vía de reacción más compleja que la que sigue la reacción directa, pero con energías de activación notablemente menores. Para acelerar la reacción, el catalizador debe estabilizar los estados de transición de la misma, pero no afecta a la variación total de energía de reactivos a productos (Fig.1.1), alterando simplemente la cinética del proceso. En muchas ocasiones la vía catalítica de reacción proporciona un camino en el cual es posible disminuir la energía involucrada en el proceso global y la generación de residuos tóxicos que generan un gran impacto ambiental.

Uno de los sectores en los que más impacto ha causado el empleo de catalizadores ha sido en el del tratamiento del petróleo, lo que implica un gran impacto social teniendo en cuenta que en los últimos treinta años el crecimiento económico ha ido ligado al consumo de petróleo (Fig1.2). Concretamente, se emplean catalizadores en la mejora de procesos como el craqueo catalítico (FCC), el hidrotratamiento del crudo o el reformado de gasolina. Además de controlar el sector de la energía, los hidrocarburos del petróleo pueden convertirse en productos químicos gracias a los procesos petroquímicos. Los productos petroquímicos se utilizan ampliamente como materia prima en las industrias de fertilizantes, fármacos, plásticos, alimentaria o textil, siendo la petroquímica una piedra angular de la industria y la tecnología actual. Debido a la gran versatilidad reactiva que presentan y al elevado número de procesos en los que están involucrados, uno de los intermedios petroquímicos más demandados son las olefinas de cadena corta (C2-C4: etileno, propileno y butenos).

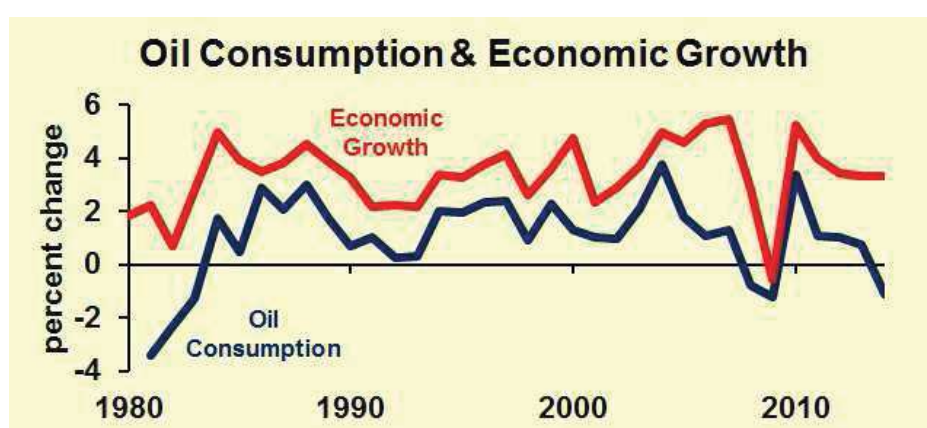


Figura 1.2. Relación entre el consumo de petróleo y el crecimiento económico global [1].

1.1.2. INDUSTRIA DE LAS OLEFINAS LIGERAS

Las olefinas ligeras son, junto con los compuestos aromáticos, uno de los intermedios petroquímicos más demandados en la actualidad. Son hidrocarburos con un número de carbonos entre dos y cuatro que contienen al menos un enlace insaturado. Su reactividad química viene definida por las reacciones de adición al doble enlace, incluidas la polimerización, la epoxidación, la alquilación o la halogenación; lo que las convierte en uno de los intermedios más flexibles en la industria química orgánica. Comercialmente no se emplean para la venta directa al consumidor, sino que se emplean como materia prima para la producción de otros importantes derivados industriales que finalmente se emplean en la producción de bienes para el consumo.

En cuanto a su producción, se obtienen a partir de fuentes fósiles, principalmente petróleo, conjuntamente con otras olefinas de cadena corta, en procesos de craqueo a alta temperatura y de refinado. A pequeña escala, las olefinas ligeras también se producen de manera natural en el medio ambiente, teniendo su origen en ciertas plantas o en la combustión incompleta de combustibles fósiles.

- **Etileno**

El etileno es el alqueno de fórmula química más sencilla: C_2H_4 . Está formado por cuatro enlaces C-H y un enlace doble entre los dos carbonos. Es un gas incoloro muy inflamable. Sus propiedades químicas están determinadas por el enlace insaturado entre carbonos y su amplia aplicabilidad (Fig.1.3) hace que sea uno de los intermedios más relevantes en la producción de otros derivados en la industria química, y es el compuesto orgánico con mayor volumen de producción mundial [2].

- **Propileno**

El propileno es un gas muy volátil, incoloro y muy inflamable. Su fórmula química es C_3H_6 y contiene un enlace doble entre dos átomos de carbono, hecho que define su reactividad química y sus aplicaciones (Fig.1.4).

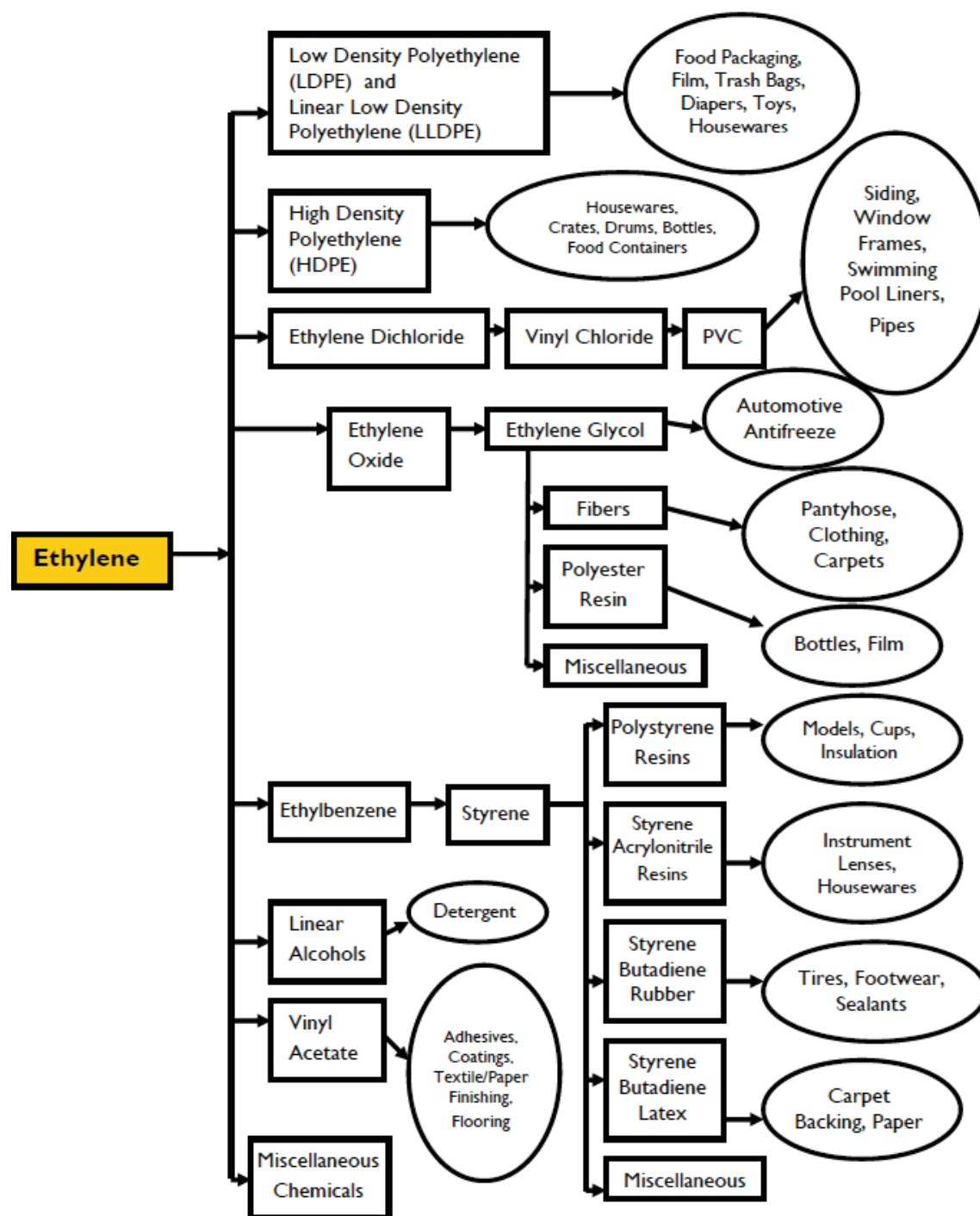


Figura 1.3. Principales usos industriales del etileno según *Guide to the Business of Chemistry 2014* [2].

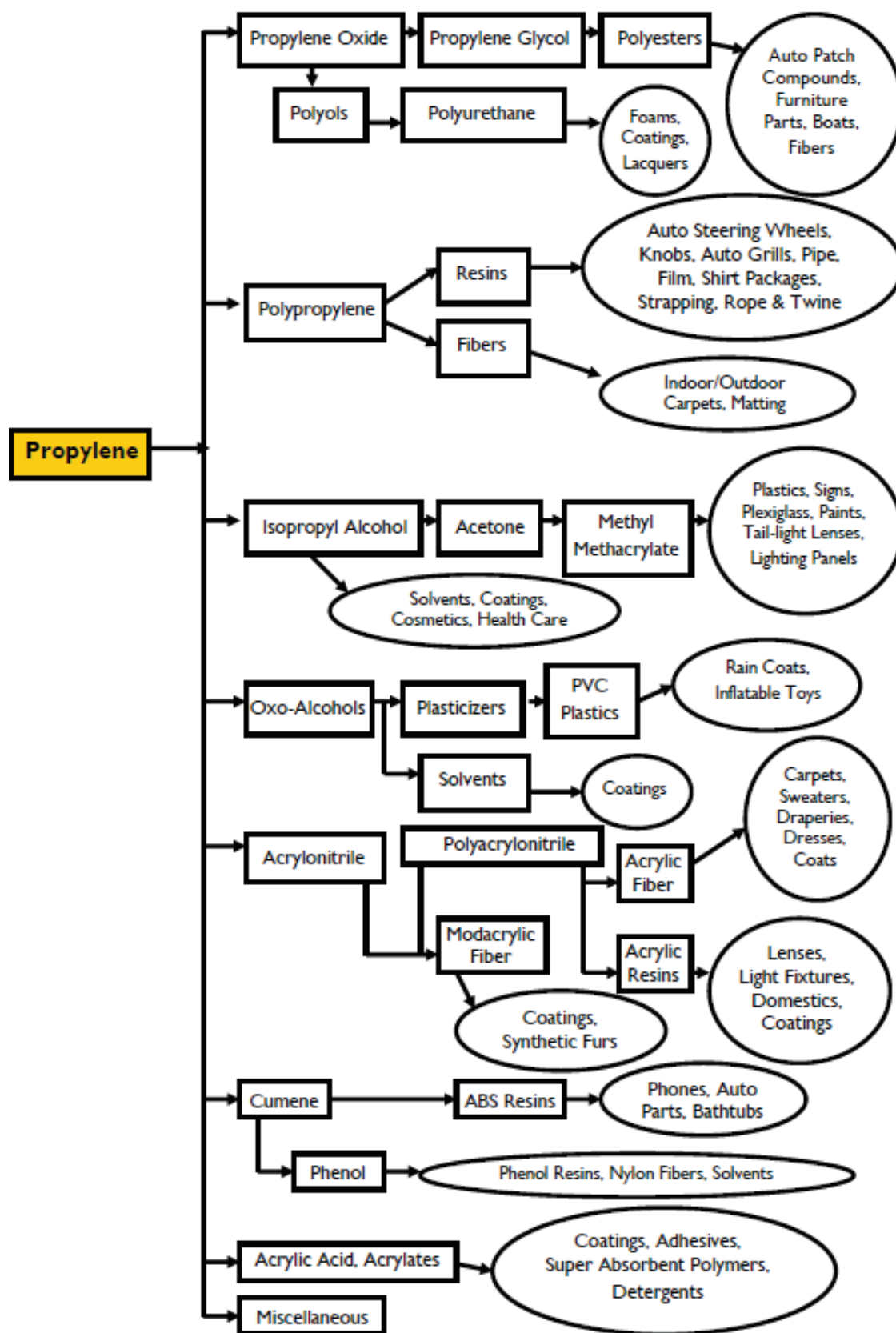


Figura 1.4. Principales usos industriales del propileno según *Guide to the Business of Chemistry 2014* [2]

- **Olefinas C4**

En este grupo se engloban varias olefinas, pudiendo registrarse reacciones de isomerización de unas a otras. Aparecen en la pirolisis de hidrocarburos junto con etileno y propileno. Existen entre las distintas olefinas C4 diferencias de reactividad, lo que permite separar unos butenos de otros por reacciones selectivas. También es posible su separación por las distintas propiedades físicas de cada uno de los isómeros, aunque dicha vía conlleva un coste más elevado. El uso industrial de este tipo de olefinas es principalmente como intermedio en la síntesis de gomas sintéticas y elastómeros (Fig.1.5).

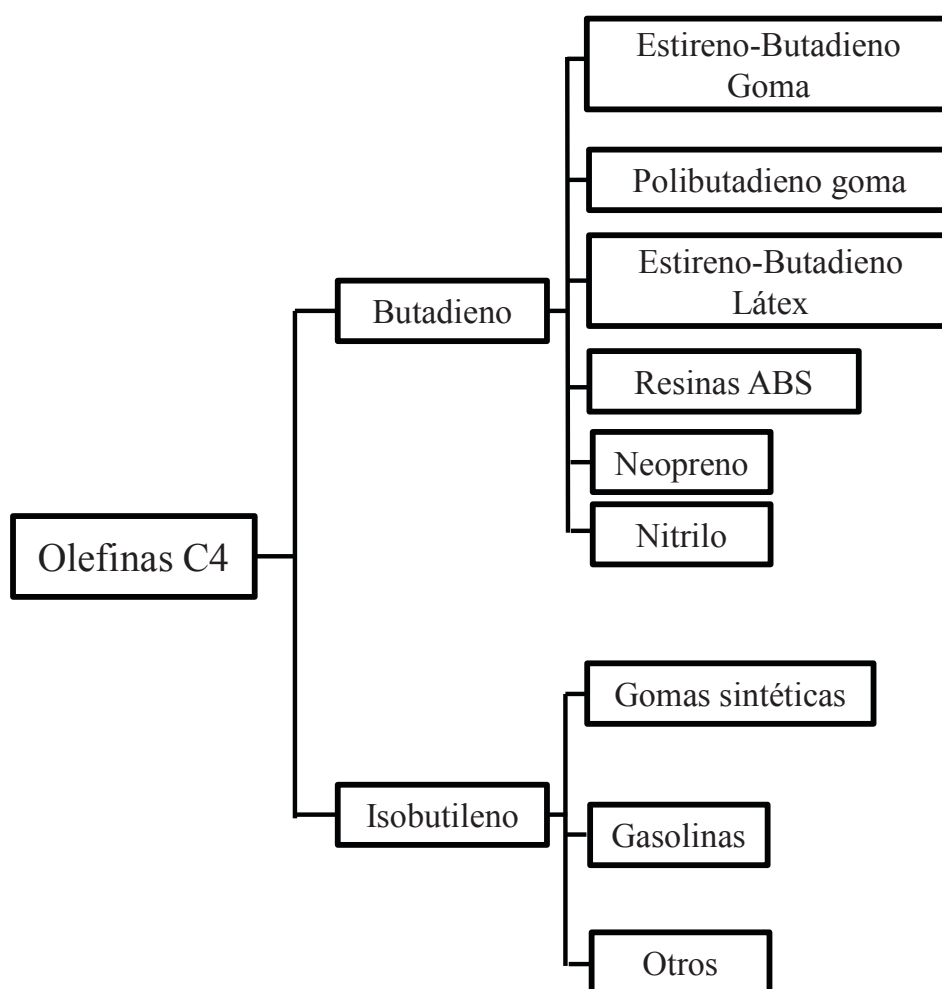


Figura 1.5. Principales usos industriales de algunas de las olefinas C4.

1.1.3. PROCESOS TRADICIONALES DE OBTENCIÓN DE OLEFINAS

Como se ha detallado anteriormente, las olefinas ligeras son intermedios imprescindibles en la cadena petroquímica actual. Tradicionalmente se obtienen por distintos métodos que emplean fuentes fósiles, entre los que destacan el craqueo con vapor de hidrocarburos y procesos de refino, como el craqueo catalítico en lecho fluidizado. Una de las principales desventajas de este tipo de procesos es la amplia distribución de productos que generan, lo que hace que sean necesarias etapas de separación. La creciente demanda de olefinas así como la necesidad de obtenerlas a partir de materias primas alternativas al petróleo, hace que se tengan en consideración otros procesos para aumentar la producción, como el acoplamiento oxidativo de metano o la transformación de metanol a olefinas (MTO), sobre el cual trata esta tesis doctoral, que se describe en detalle a continuación.

1.2. EL PROCESO DE CONVERSIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO)

El proceso MTO es una vía alternativa para la obtención de olefinas ligeras, que proporciona una elevada selectividad a dichos productos (superior al 80%). Una de las principales ventajas de este proceso es que el metanol puede obtenerse a partir de fuentes alternativas como la biomasa [3] o el reciclado de CO₂ [4, 5], aunque bien es verdad que la vía principal para su obtención siguen siendo otras fuentes de carbono gasificable como el gas natural [6] o el carbón [7]. Teniendo en cuenta sus ventajas, el proceso MTO ha sido el centro de numerosas investigaciones desde su descubrimiento en 1976. La tecnología MTO emplea catalizadores sólidos ácidos microporosos de tipo zeolítico, de manera que las transformaciones se llevan a cabo en el interior de los canales y cavidades del material.

1.2.1. DESARROLLO COMERCIAL DEL PROCESO MTO

La conversión de metanol a olefinas empleando catalizadores de tipo zeolítico se engloba dentro de la tecnología MTH (*methanol to hydrocarbons*), que fue descrita por la compañía Mobil Oil Company en la década de los 70 [8]. Los investigadores de Mobil hallaron por serendipia que al alimentar isobutano y metanol sobre una zeolita

de tipo H-ZSM-5, se formaba una mezcla de alcanos y aromáticos comparable a una gasolina de alto octanaje. Inicialmente se consideró una vía para la obtención de gasolina a partir de carbón y gas natural, lo que dió lugar a una gran cantidad de investigaciones detalladas sobre el proceso y a estudios sobre la optimización de los catalizadores [9]. Hoy en día se conoce la gran versatilidad del proceso, que permite la obtención de casi cualquier tipo de hidrocarburo modificando las condiciones de operación y el catalizador empleado [9-15].

Dado que el descubrimiento tuvo lugar durante la crisis del petróleo de los años 70, su impacto fue aún mayor, lo que propició investigaciones sobre el posible desarrollo comercial del proceso MTG (*methanol to gasoline*). De hecho, diez años después de que Mobil descubriera el proceso, una planta comercial ya estaba operativa en Nueva Zelanda. El gobierno neozelandés, tras una fase previa en planta piloto llevada a cabo por la Mobil Research Development Corporation, autorizó el desarrollo de una planta de MTG en lecho fijo para la producción de gasolinas limpias y de alta calidad a partir de gas de síntesis (Fig.1.6), con la intención de emplear gas natural para la producción, liberándose de la dependencia económica del petróleo importado [6]. En 1986 la planta operaba con una capacidad de producción de 700.000 toneladas al año de gasolina compatible con la gasolina convencional, lo que suponía un tercio de la demanda nacional de Nueva Zelanda.

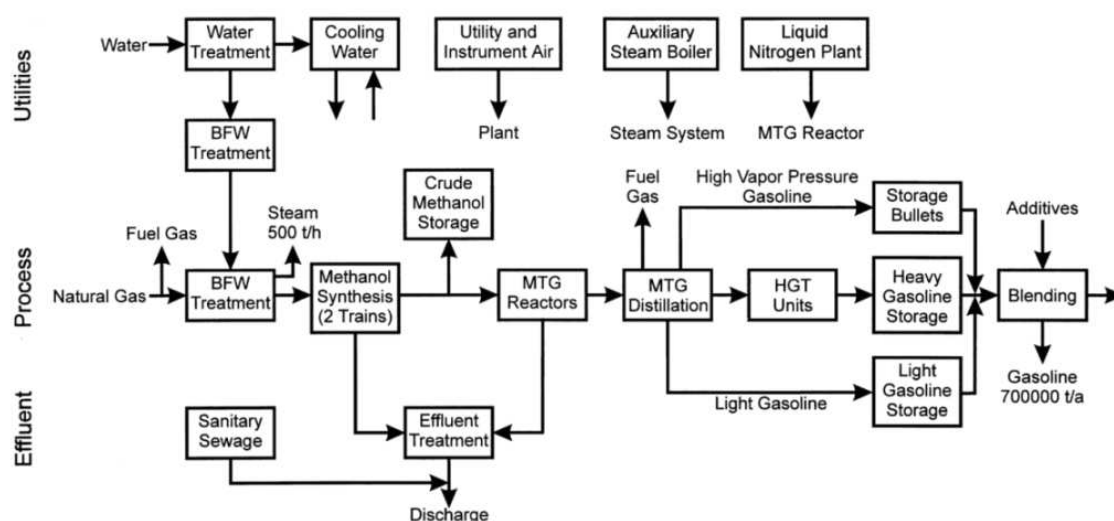


Figura 1.6. Esquema simplificado de la planta de MTG en Nueva Zelanda [16].

En Wesselin, Alemania, Mobil Oil Company junto con Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG y Uhde pusieron en marcha una planta de demostración con H-ZSM-5 en lecho fluidizado [6]. La planta estuvo operativa entre 1982 y 1985, y sirvió para demostrar las ventajas del empleo de un sistema de reacción con lecho fluidizado en el proceso (Fig.1.7). En dicha instalación fue posible obtener gasolina u olefinas variando las condiciones de operación [6, 17]. Posteriormente, en 1986, Union Carbide desarrolló una vía para la obtención de olefinas empleando un catalizador zeolítico de tipo silicoaluminofosfato (SAPO) y logrando un rendimiento a olefinas cercano al 90% [18].

En esas mismas fechas, Haldor Topsøe también desarrolló una tecnología alternativa para la producción de gasolina a partir de gas natural, conocida como proceso TIGAS (Topsøe integrated gasoline synthesis) [19]. El proceso TIGAS integra la obtención de metanol a partir de gas de síntesis y la de gasolina a partir de metanol en un único paso, sin necesidad de aislar el metanol como intermedio y operando los pasos a la misma presión (Fig.1.8).

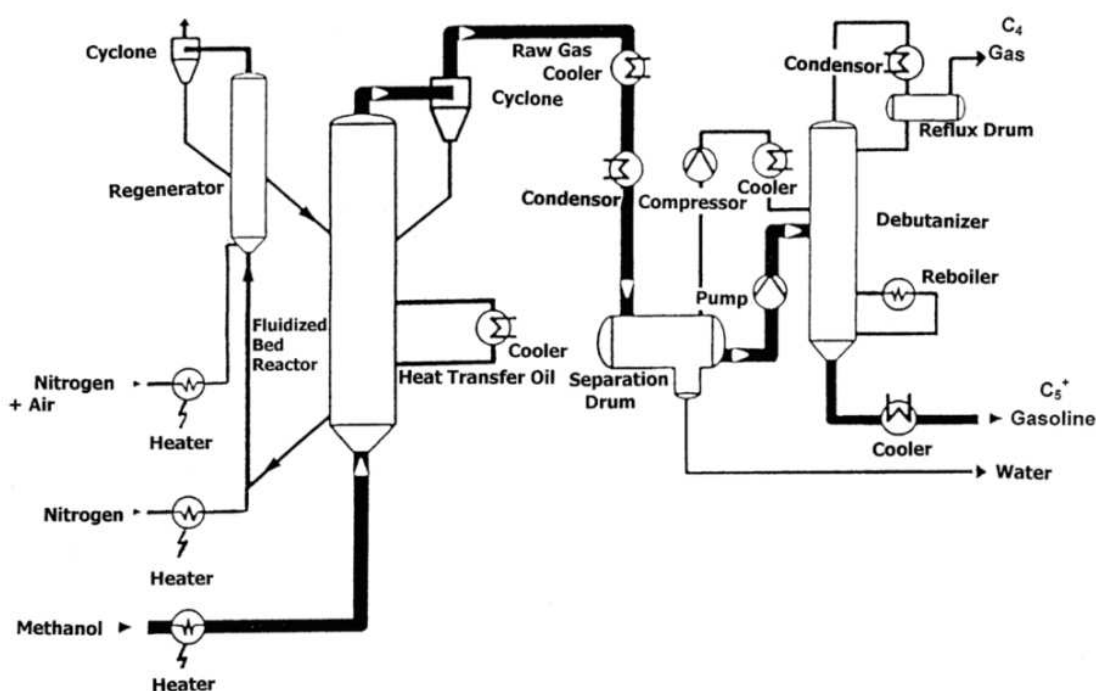


Figura 1.7. Esquema de la planta de demostración de MTG en lecho fluidizado [20]

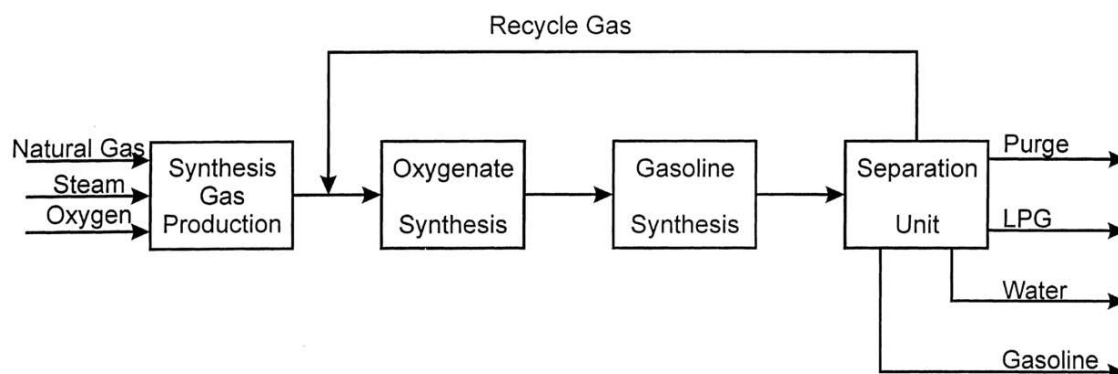


Figura 1.8. Esquema del proceso TIGAS.

Como se comprobó en relativamente poco tiempo, la rentabilidad de este tipo de procesos depende de la situación del mercado mundial y de la variación de los precios de los combustibles; por lo que a pesar de los buenos resultados obtenidos, la bajada del precio del petróleo a lo largo de los años 80 hizo que la planta de demostración de Alemania y la de producción de Nueva Zelanda cerraran y la investigación sobre la tecnología MTH sufriera una notable ralentización.

A pesar de ello, poco después, UOP y Norsk Hydro desarrollaron una mejora del proceso MTO, logrando un rendimiento a etileno de cerca del 48% y a propileno de un 33%. Para ello emplearon como catalizador un silicoaluminofosfato de tipo SAPO-34 modificado para hacerlo más resistente al desgaste por atrición [6, 21]. La unidad de UOP/HYDRO para MTO consta de un reactor en lecho fluidizado acoplado a una unidad de regeneración también en lecho fluidizado (Fig.1.9). El catalizador constantemente se envía a la unidad de regeneración, donde se quema el coque que lo desactiva. El calor de la combustión se emplea para producir vapor con el que se calienta el reactor en el cual se lleva a cabo la reacción. En una etapa final, los productos de reacción, principalmente etileno, propileno, metano, etano, propano e hidrocarburos C4, se enfrían y se aíslan.

En este mismo sentido, debido al constante aumento en la demanda global de etileno y propileno, a la necesidad de recurrir a materias primas alternativas al petróleo para su producción, y a consideraciones medioambientales como ya se ha dicho, la investigación sobre el proceso de transformación de metanol a olefinas ha adquirido un renovado reconocimiento por la comunidad científica a lo largo de la última

década. Así, el número de publicaciones en la temática de MTO y de sus principales catalizadores, los silicoaluminofosfatos (SAPO) ha crecido de manera llamativa en los últimos años (Fig.1.10). Hoy en día la tecnología MTO está de nuevo lista para su comercialización [22-26]. De hecho, las primeras plantas de MTO a gran escala empezaron a construirse en China en 2010, teniendo hoy una capacidad productiva de 5 millones de toneladas de propileno sintetizado a partir de carbón [27], lo que supone que el MTO se considere una de las aplicaciones comerciales relevantes del metanol (Fig.1.11).

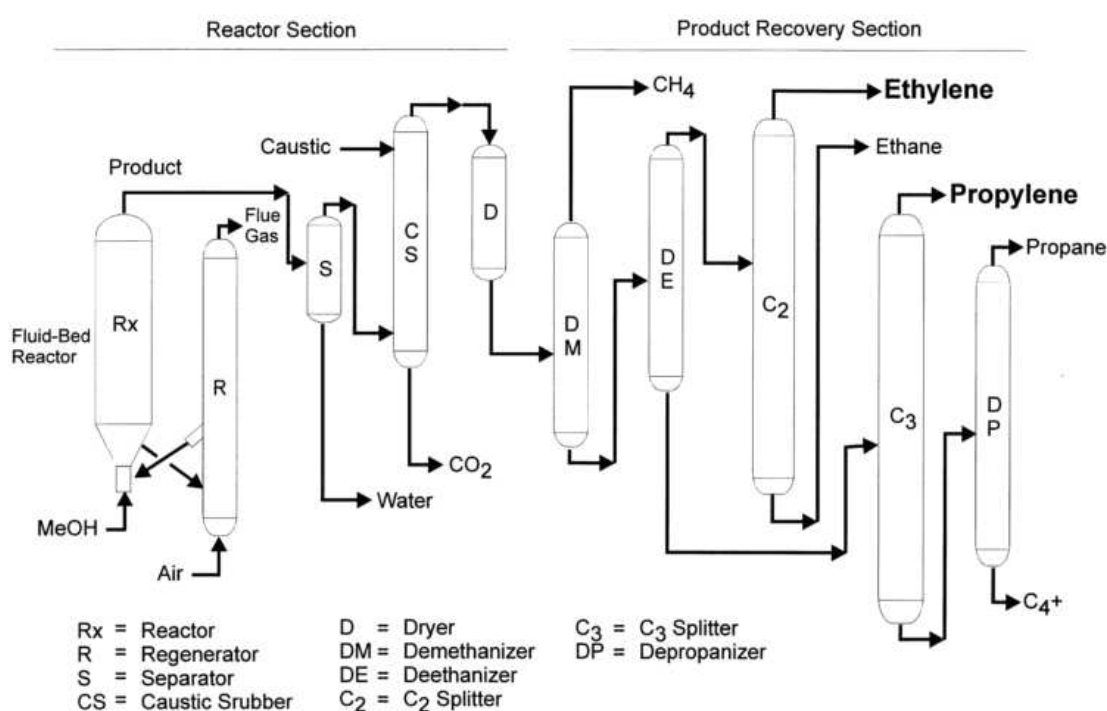


Figura 1.9. Proceso MTO UOP/Hydro [28].

En general, los procesos MTH emplean catalizadores sólidos ácidos microporosos de tipo zeolítico. Concretamente, la zeolita ZSM-5 y el silicoaluminofosfato SAPO-34 son los materiales más ampliamente utilizados hasta este momento. Sus características y propiedades se describirán en detalle en la sección 1.3.

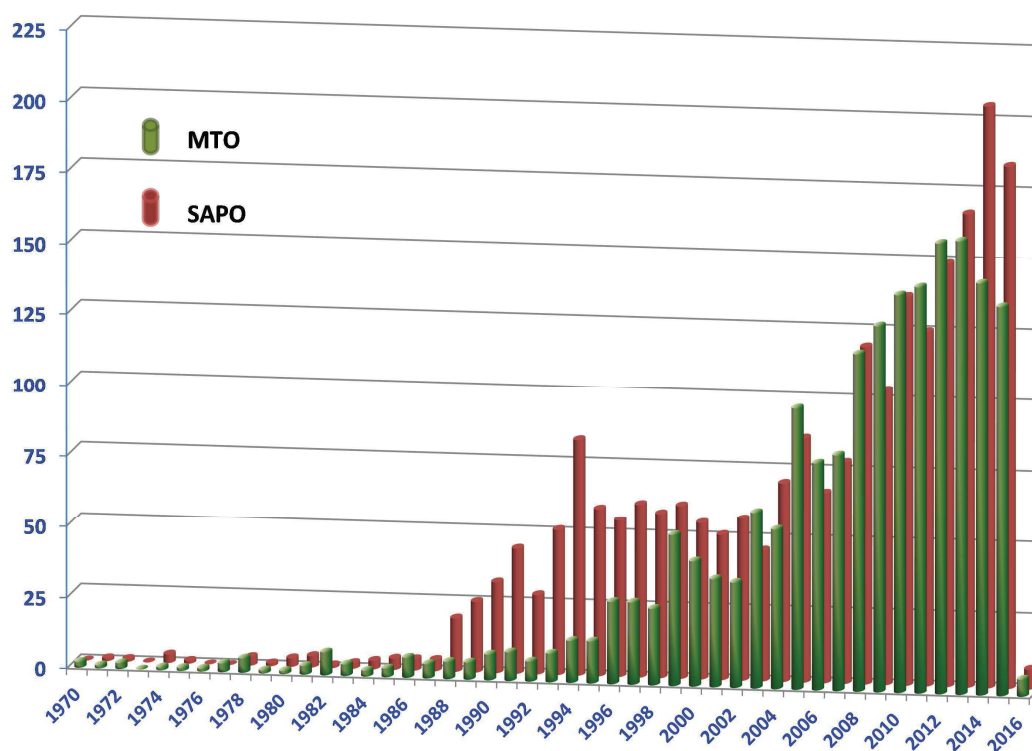


Figura 1.10. Documentos publicados anualmente con temática relacionada con el proceso MTO y sus principales catalizadores: los silicoaluminofosfatos (SAPO) (Scopus, 16/12/2015)

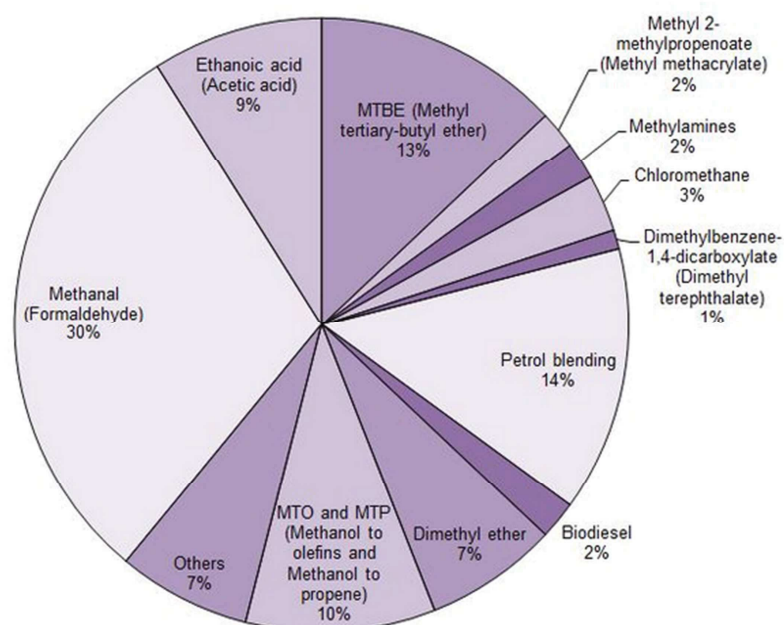


Figura 1.11. Usos del metanol. Datos tomados del *Methanol Market Services Asia 2014*, estimados para el año 2013.

1.2.2. MECANISMO DE REACCIÓN

Desde su descubrimiento, el mecanismo detallado del proceso MTO ha sido un tema de estudio controvertido, en el que aún en los últimos años, más de treinta y cinco años después de la publicación inicial del proceso, siguen haciéndose avances [11, 29-31]. La primera propuesta mecanística fue elaborada por Chang y sus colaboradores [32], publicándose a partir de ahí numerosos trabajos encaminados a elucidar y clarificar la vía por la cual tiene lugar la transformación de metanol a olefinas. Así, durante los últimos treinta y cinco años se han propuesto más de veinte rutas mecanísticas diferentes tratando de dar una explicación sobre el complejo mecanismo involucrado. Algunos de los mecanismos propuestos eran de tipo consecutivo, es decir, se consideran varias etapas consecutivas de adición de metanol y de craqueo. Otros son de tipo paralelo, considerando que la mayoría de los productos se formarían a partir de una especie intermedia. Así mismo, en las propuestas mecanísticas, se han involucrado diferentes tipos de intermedios de reacción, como oxonios [33, 34], carbenos [8, 35], carbocationes [36] o radicales [34-37].

Para poder llevar a cabo estudios sobre el mecanismo de la reacción, es necesario el empleo de técnicas avanzadas, como el análisis simultáneo de los productos de reacción y los compuestos orgánicos retenidos en los catalizadores, estudios *in situ* o el marcaje isotópico. También es necesario aunar diferentes disciplinas con la intención de llegar a modelos que se ajusten más a las observaciones experimentales. Gracias a un importante esfuerzo de investigación que ha dado lugar a numerosas publicaciones, hoy en día se sabe que las rutas mecanísticas directas, en las que moléculas de metanol o dimetiléter se combinan para formar moléculas de mayor tamaño, no están favorecidas. Aunque se considera una posible ruta de ese tipo en el caso de la formación del primer enlace C-C a partir de unidades C1 (metanol o DME), la velocidad de dicha reacción sería lo suficientemente baja como para quedar enmascarada por la formación de los primeros enlaces C-C a partir de trazas de otros alcoholes o hidrocarburos de cadena más larga presentes como impurezas en el lecho catalítico o bien en la corriente de alimentación de metanol. De hecho, estudios llevados a cabo empleando reactivos con un elevado grado de pureza demostraron que, en esas condiciones, se registra una importante caída en la tasa de conversión de metanol inicial [38]. En la actualidad se considera que el grupo de reacciones de tipo MTH tienen lugar por una ruta indirecta de tipo autocatalítico en la que moléculas de tipo hidrocarburo (principalmente aromáticos y alquenos) actúan como centros reactivos [39].

Poco después del descubrimiento del proceso MTH, Chen y Reagan propusieron una ruta de tipo autocatalítica para dar una explicación al proceso [39]. Más tarde, Dessaw y sus colaboradores propusieron que, después de un periodo de inducción, la reacción podría tener lugar como una secuencia de reacciones de metilación, oligomerización y craqueo [40, 41]. Paralelamente, Langner reportó que la adición de pequeñas cantidades de alcoholes a la corriente de metanol reducía notablemente la duración del periodo de inducción [42, 43]. Del mismo modo, Mole y sus colaboradores observaron un aumento en la conversión de metanol al incorporar a la corriente de alimentación del reactivo, trazas de compuestos aromáticos [44, 45], lo que luego se llamó co-catálisis aromática. Tomando como base los estudios de Langer y Mole, Dahl y Kolboe propusieron el mecanismo conocido como “*hydrocarbon pool mechanism*” (HP) [46], que es el que actualmente está mayoritariamente aceptado.

- **El mecanismo hydrocarbon pool**

Dahl y Kolboe llevaron a cabo experimentos con marcaje isotópico empleando SAPO-34 como catalizador y alimentando metanol marcado isotópicamente en el carbono junto con alcoholes de cadena más larga (etanol y propanol) en una corriente de coalimentación [46, 47]. Se comprobó que sólo una pequeña parte del propeno formado se origina por adición del metanol sobre eteno, proviniendo la mayor parte del eteno de reacciones que involucran exclusivamente al metanol. A partir de dicha observación, se propuso un mecanismo autocatalítico, en el que los productos de reacción se forman a partir de especies de hidrocarburos intermedias a las que se asigna una estequiometría general $(CH_2)_n$ y cuya estructura no se define en principio (Fig.1.12). Estudios posteriores demostraron que los intermedios formados son principalmente compuestos aromáticos de tipo polimetilbenceno [48-50].

Para dar una explicación sobre la formación de alquenos a partir de las especies aromáticas que actúan como intermedios del mecanismo, se han propuesto varias hipótesis. Por una parte, Sullivan y sus colaboradores proponen un mecanismo llamado *Paring reaction* que implica el reordenamiento de iones heptametilbenceno para formar anillos de cinco miembros con un sustituyente de tipo alquilo, que se elimina propiciando la expansión del ciclo de cinco carbonos y la formación, de nuevo, de un ciclo de seis [51]. Por otra parte Mole y sus colaboradores proponen la vía *side-chain* de metilación [44, 45], refinada posteriormente por Haw y sus colaboradores [52, 53], en la que se propone que las olefinas se forman por procesos

de desprotonación, metilación y eliminación. La combinación de ambas propuestas resulta en un ciclo *paring and side-chain* que se presenta en la Figura 1.13.

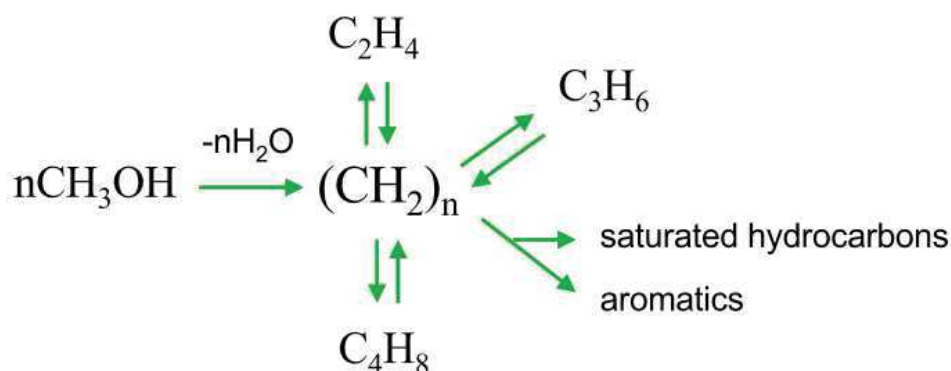


Figura 1.12. Esquema del mecanismo *hydrocarbon pool* propuesto por Dahl y Kolboe [46].

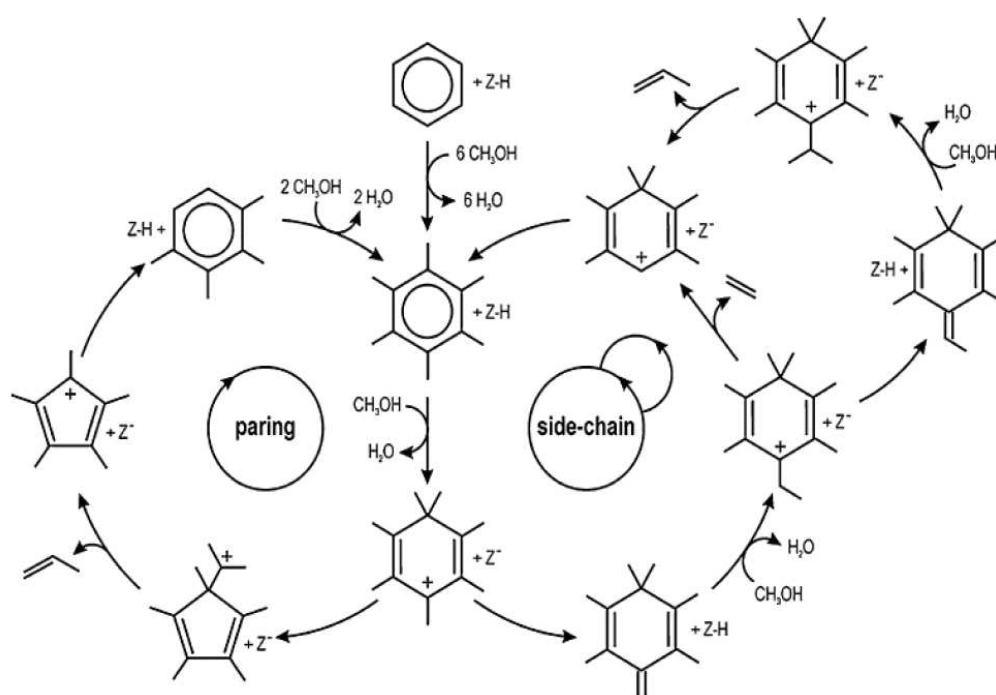


Figura 1.13. Esquema de las reacciones *paring and side-chain*.

Durante un tiempo, los estudios mecanísticos se centraron en las especies aromáticas como intermedios de reacción, cuando al estudiar el mecanismo de la reacción catalizada por H-ZSM-5 se descubrió que en ese caso los aromáticos no

formaban parte de las especies intermedias en la formación de los alquenos [54, 55]. A la vista de esas observaciones se propuso una versión refinada del mecanismo *hydrocarbon pool*: el mecanismo *hydrocarbon pool* de doble ciclo (*dual-cycle hydrocarbon pool*) (Fig.1.14) [54]. El concepto del doble ciclo implica que la reacción tiene lugar a través de dos ciclos interconectados: uno de aromáticos y otro de alquenos. El ciclo de alquenos incluye reacciones de alquilación y craqueo, y en el ciclo de aromáticos tienen lugar reacciones de metilación y desalquilación. Según esta propuesta mecanística, el etileno y el propileno se forman por rutas diferentes, formándose el etileno principalmente a partir de la ruta aromática, y el propileno por la ruta alifática. Esto haría posible controlar la proporción etileno/propileno obtenida haciendo modificaciones tales que inhiban un ciclo u otro. De hecho, una vez que es sabido que ambos ciclos operan cuando se emplea como catalizador la zeolita H-Beta (de poro grande) mientras que al emplear H-ZSM-5 solamente se activa la ruta de los alquenos, la posibilidad de inhibir uno de los ciclos de reacción ha sido tema de interés en varios estudios [54-57]. Así, el tamaño de poro y las dimensiones de las cavidades de los materiales zeolíticos empleados como catalizadores, alterarían la selectividad a las distintas olefinas.

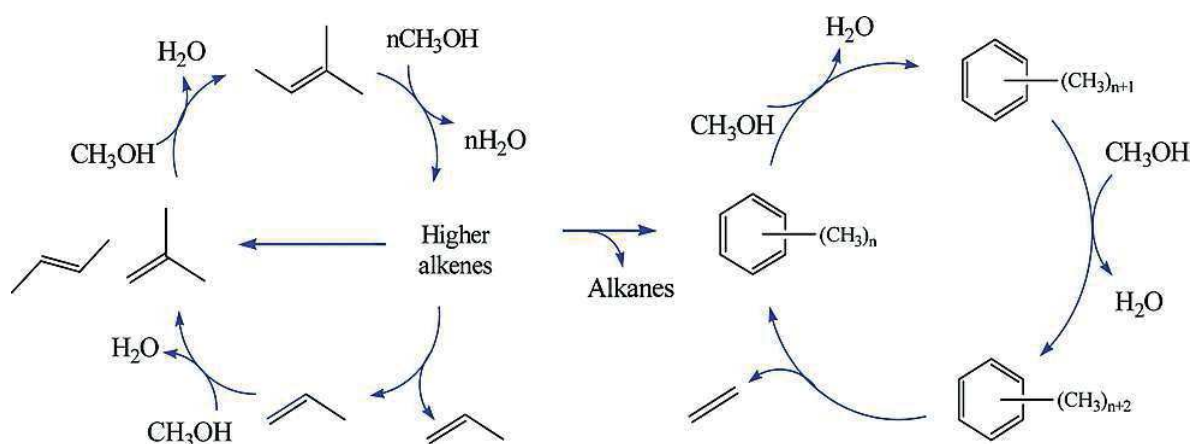


Figura 1.14. Esquema del mecanismo *dual-cycle hydrocarbon pool*.

1.2.3. DESACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las curvas de desactivación en el proceso MTH tienen generalmente forma de S invertida, con un periodo inicial de conversión total seguido de una pérdida de actividad brusca. Dicho comportamiento ha sido asociado a procesos en los que la

reacción tiene lugar en una parte estrecha del lecho catalítico, que se va desplazando aguas abajo a medida que se desactiva el catalizador, lo que está en consonancia con la naturaleza autocatalítica del proceso [11].

Además de la formación de material de tipo grafitico en la superficie de los catalizadores zeolíticos, lo que sucede es que una vez formados los hidrocarburos que forman parte de la reacción a través del mecanismo HP, éstos pueden sufrir transformaciones propiciadas por la presencia de centros ácidos que los conviertan en moléculas más pesadas y voluminosas. El crecimiento excesivo de las moléculas alojadas en el interior de los catalizadores zeolíticos da lugar a compuestos que ya no son activos como intermedios y que son demasiado voluminosos como para difundir por los canales del catalizador. Esos compuestos se llaman generalmente coque y son los responsables de la desactivación reversible de los catalizadores zeolíticos en éste y en otros procesos [11, 58-65]. Se consideran especies desactivantes a todas aquellas moléculas demasiado voluminosas, con una presión de vapor demasiado baja o con demasiada afinidad protónica para difundir al exterior del catalizador. Al quedar retenidas estas moléculas en el interior de las cajas de los catalizadores, forman depósitos carbonosos que bloquean las aperturas de los poros e impiden el acceso de las moléculas de reactivo a los centros activos, siendo el compuesto más favorecido como producto final el carbón amorfo [31]. Como se ha indicado, la pérdida de actividad por formación de depósitos carbonosos es reversible, ya que el coque puede eliminarse por combustión a alta temperatura, logrando regenerar el catalizador.

Existen numerosos estudios sobre el tipo de desactivación de los materiales zeolíticos, la cinética de la desactivación y el papel del coque durante el proceso, o si el coque tiene una influencia en la selectividad obtenida [29, 65-70]. La velocidad de desactivación en materiales de tipo SAPO en el proceso MTO es tan rápida que en algunas ocasiones es complejo estudiarla independientemente de la cinética de algunas de las principales reacciones. Gracias a estudios en los que se varía la velocidad espacial, se demuestra que a menores velocidades espaciales, la tasa de desactivación es mayor, como resultado de una mayor proporción de olefinas y menor proporción de oxigenados, lo que demuestra que la tasa de formación de coque está relacionada con la presencia de olefinas en el medio [71].

La velocidad y el tipo de desactivación están definidos por el tipo de moléculas que se forman en el interior del catalizador y de cómo se forman dichas moléculas. La formación de coque en materiales zeolíticos es compleja, siendo a veces complicado distinguir entre especies que intervienen en el mecanismo de reacción y especies

desactivantes. Las condiciones de reacción (temperatura, velocidad espacial,...) y las propiedades fisicoquímicas y topológicas de los catalizadores tienen una clara influencia en su desactivación. Aquellos materiales zeolíticos que tienen cajas de gran tamaño y poros estrechos, sufren un mayor riesgo de desactivación ya que existe un espacio que posibilita la formación de coque en combinación con unos canales de salida del catalizador que dificultan la difusión de las moléculas precursoras del coque desactivante [58, 72]. No sólo es una cuestión de dimensiones; también de facilidad de difusión, de cuántos canales estén conectados con cada una de las cavidades del material y de la forma y dimensiones de dichos canales [73]. Así, en materiales en los que la difusión está facilitada, la desactivación generalmente se retrasa. La comparación directa entre las tasas de desactivación de los materiales en función de su topología y en relación a sus diferencias estructurales generalmente se ve dificultada por la modificación simultánea de otros parámetros que también condicionan la desactivación, como la acidez, el tamaño cristalino o la modificación de las propiedades texturales de los materiales. La desactivación de los materiales no depende solamente de la cantidad de coque que contengan sino también, y muy especialmente, de la naturaleza y la localización de los depósitos formados.

La presencia de depósitos de coque puede influenciar el comportamiento catalítico de los materiales zeolíticos en reacciones de tipo MTH. En catalizadores no porosos, en los que no es necesario tener en cuenta el factor de difusión interna, la desactivación se ha asociado al bloqueo de los centros activos, provocándose una pérdida de masa activa de catalizador y una consiguiente subida de la velocidad espacial efectiva. Esto mismo fue propuesto por Janssens como un posible modelo de desactivación del catalizador H-ZSM-5 [74], contando con experimentos cuyos resultados encajan con el modelo. Así, en el catalizador H-ZSM-5, la progresiva desactivación no causa una variación en la distribución de productos de reacción.

Por el contrario, según indican otros estudios, la formación de depósitos de coque en catalizadores SAPO-34 causa cambios en la selectividad a productos. La selectividad a algunos productos, como el metano, generalmente aumenta en catalizadores severamente desactivados; ya que su producción está asociada a la formación de coque. En materiales parcialmente desactivados, también aumenta la selectividad a hidrocarburos poco voluminosos, como el etileno, mientras que disminuye la selectividad a productos ligeramente más pesados, como el propileno [6, 11, 75-78]. Gracias a estudios por marcaje isotópico de carbono, se sabe que la variación en la proporción etileno/propileno está simplemente relacionada con la dificultad de difusión que causa la deposición de coque.

De modo teórico, se puede plantear que el coque se forme directamente a partir de los reactivos, de manera secundaria a partir de los productos, o por ambas vías. Los perfiles de las curvas de desactivación calculadas de manera teórica en cada uno de los casos son diferentes, por lo que el origen del coque podría elucidarse en un caso práctico, en función de la forma de la curva de desactivación. Cuando el coque se forma principalmente a partir de los reactivos, la curva tiene la típica forma de S invertida con una pérdida de actividad muy rápida una vez que se inicia el proceso de desactivación. Por otra parte, cuando el coque se forma principalmente a partir de los propios productos de reacción la pendiente de la curva de desactivación decrece a medida que la concentración de productos es menor.

A modo de resumen, y para simplificar lo expuesto hasta ahora, puede considerarse que el proceso MTO consta de diferentes etapas:

- En principio hay un equilibrio de deshidratación entre metanol y dimetiléter [79].
- Después de la formación de los primeros enlaces C-C cuyo mecanismo sigue siendo incierto, se forma la reserva de hidrocarburos: un conjunto de moléculas principalmente de tipo polimetilbenceno, que tendrán parte activa en la reacción autocatalítica.
- Una vez formadas, tiene lugar la etapa de reacción autocatalítica en la que se producen las olefinas.
- La formación de depósitos carbonosos en el exterior de los materiales, así como el crecimiento excesivo de las moléculas orgánicas en el interior de las cavidades de los catalizadores, origina una pérdida de actividad en los materiales, que conduce a su completa desactivación.

Como ya se ha mencionado, para que la transformación de metanol en olefinas ligeras tenga lugar, es necesaria la presencia de un catalizador sólido ácido de tipo zeolítico, siendo los más comúnmente utilizados catalizadores de tipo silicoaluminofosfato (SAPO) y algunas zeolitas modificadas, como la H-ZSM-5. Dichos catalizadores presentan una elevada actividad en el proceso y son muy selectivos a olefinas C2-C4, siendo su mayor inconveniente la rápida desactivación que sufren. No obstante, existen ciertas estrategias de síntesis de dichos materiales encaminadas a modificar sus propiedades fisicoquímicas de tal modo que se retarde su desactivación como catalizadores del proceso.

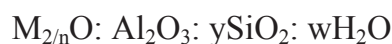
1.3. MATERIALES ZEOLÍTICOS

Las zeolitas son materiales cristalinos y microporosos del grupo de los tectosilicatos. El término “zeolita” fue acuñado por el químico y mineralogo Alex F. Cronsted, que una publicación de 1756 en la Revista de la Real Academia Sueca de las Ciencias, describe sus observaciones sobre un nuevo tipo de minerales que al ser calentados a la llama, desprenden agua de manera reversible. Así, etimológicamente, el término zeolita tiene su origen de las palabras griegas *zeos*, que significa hervir, y *lithos*, que significa piedra; es decir, “piedra que hierve”. Hoy se utiliza el término zeolita para designar a toda la familia de minerales con propiedades similares a las de aquella estilbita en la que Cronsted observó la posibilidad de llevar a cabo ciclos repetidos de hidratación-deshidratación [80].

Las zeolitas están formadas por unidades básicas de construcción consistentes en tetraedros TO_4 , donde las posiciones tetraédricas T están ocupadas generalmente por Si^{4+} o Al^{3+} , aunque hay una gran variedad de átomos que pueden ocupar esas posiciones. Los tetraedros TO_4 se conectan a través de los átomos de oxígeno de los vértices, formando una estructura tridimensional tal, que se origina una red de canales y cavidades accesibles a través de poros de dimensiones moleculares (0.3 - 2 nm de diámetro). Gracias a esta propiedad, en 1932 McBain introdujo el término de tamiz molecular en estos materiales para definir su propiedad de discriminar entre moléculas que, por su tamaño, pueden difundir por la red del material, o no [81]. En las zeolitas, los tetraedros SiO_4 pueden estar conectados entre sí por enlaces Si-O-Si, mientras que no se observan uniones Al-O-Al entre tetraedros AlO_4 , es decir, los aluminios en todo caso deben estar unidos a átomos de silicio a través de oxígenos puente. Esta restricción se conoce como regla de Loewenstein, y tiene su origen en el hecho de que un mismo oxígeno no puede soportar dos cargas negativas [82].

En 1862. St. Claire Deville describió la primera síntesis hidrotermal de una zeolita [83] (con estructura de tipo **LEV** [84]), sin embargo, no fue hasta la década de 1940, cuando Barrer describió la síntesis de una zeolita con estructura de tipo **MOR**, desarrollando la metodología hidrotermal como hoy se la conoce [85]. A partir de ese momento, el estudio de la síntesis y las aplicaciones de las zeolitas aumentó exponencialmente. Aún en la actualidad siguen publicándose trabajos de investigación sobre modificaciones en materiales zeolíticos y nuevas aplicaciones para ellos, habiéndose convertido las zeolitas en piezas clave en procesos industriales tales como el refino de petróleo, la petroquímica, o la síntesis de moléculas de alto valor añadido.

La presencia de átomos de Al trivalente en las posiciones tetraédricas de la red genera en ésta una carga negativa que está compensada por cationes, localizados en posiciones extrared. Así, la fórmula general de una zeolita puede expresarse como:



donde “y” va desde 2 hasta infinito, “n” es la valencia del catión extrared y “w” representa el agua contenida en los poros de la zeolita. Cuando la carga se compensa por protones, entonces se forman, en las zeolitas, centros ácidos de tipo Brönsted. Así, el número de centros ácidos en una zeolita será igual al número de cationes trivalentes que contenga la red. El número de centros ácidos es, por tanto, controlable. Además, si se desea variar la fuerza ácida de los centros, es posible modificar la densidad de carga sobre el hidrógeno del grupo hidroxilo ácido cambiando la electronegatividad de la red; es decir, la de los átomos que la forman. De ese modo, la composición de la red de una zeolita determinará el número de centros que se forman y modulará la fuerza ácida de los mismos.

Los tetraedros TO_4 son las unidades más simples en el proceso de formación de un material zeolítico (unidades primarias de construcción). Durante el proceso, los tetraedros se ensamblan formando unidades secundarias de construcción que pueden ser desde anillos simples a poliedros. Cualquier estructura zeolítica puede formarse por ensamblaje de estas unidades secundarias de construcción, estableciéndose relaciones entre las zeolitas en función del número de unidades secundarias de construcción que compartan (Fig.1.15).

Como ya se ha mencionado, la microporosidad de los sólidos zeolíticos es abierta, y la estructura permite la transferencia de materia entre el espacio intracrystalino de canales y cavidades y el medio que lo rodea, a través de anillos $[T-O]_n$ llamados ventanas. Dichas ventanas están formadas por tetraedros y sus dimensiones dependen del número de tetraedros que las compongan. Del tamaño de los anillos depende qué tipo de moléculas puedan acceder a las cavidades y canales. En función del número de tetraedros que constituyan el anillo de mayor tamaño que da acceso a las cavidades, los materiales zeolíticos pueden clasificarse como de poro pequeño, mediano, grande o ultragrande:

- Poro pequeño: Anillos de 8 tetraedros, tamaño de apertura $3 < \theta < 5\text{\AA}$
- Poro mediano: Anillos de 10 tetraedros, diámetro de poro $5 < \theta < 6\text{\AA}$
- Poro grande: Anillos de 12 tetraedros, tamaño de apertura $6 < \theta < 9\text{\AA}$

- Poro ultragrande: Anillos formados por más de 12 tetraedros y con un tamaño de apertura mayor de 9Å.

Además, dependiendo de la direccionalidad de los canales microporosos, las zeolitas pueden clasificarse como: unidireccionales, bidireccionales o tridireccionales [86].

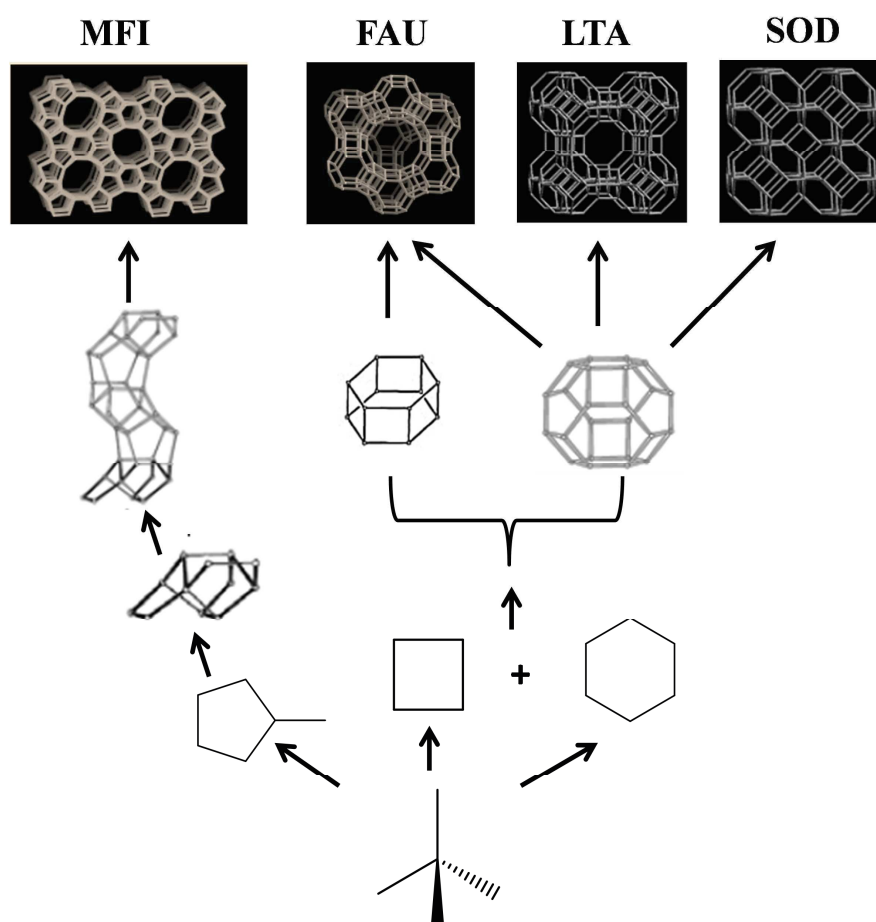


Figura 1.15. Esquema de la formación de materiales zeolíticos a partir de las unidades primarias y secundarias de construcción.

1.3.1. ZEOTIPOS

Inicialmente las zeolitas tenían composición exclusivamente de aluminosilicato. Sin embargo, en las redes zeolíticas, tanto el aluminio como el silicio pueden ser sustituidos por otros elementos susceptibles de formar redes tetraédricas de óxido, originándose así un nuevo tipo de materiales llamados zeotipos. Éstos son

isoestructurales a las zeolitas, pero presentan composiciones y propiedades muy diversas.

Dentro del amplio grupo de los zeotipos, son especialmente relevantes, tanto por su abundancia como por sus aplicaciones los materiales de tipo aluminofosfato: AlPO_4 . Los materiales AlPO_4 fueron sintetizados por primera vez por Wilson y colaboradores en 1982 [87]. Este tipo de materiales consiste en una red microporosa que está formada por tetraedros AlO_4 y PO_4 unidos de manera alterna. De su unión surge una red cristalina sin carga, que presenta ciertas analogías con la de la sílice [88]. En muchas ocasiones existen materiales con composición AlPO_4 y estructura análoga a la de las zeolitas, aunque hay varias estructuras de aluminofosfato que fueron obtenidas y que no contaban con una zeolita análoga.

De igual modo que en el caso de las zeolitas, donde la incorporación de cationes trivalentes genera una carga negativa en la, también es posible crear cargas en las redes de aluminofosfato. Si esas cargas son compensadas por protones, de nuevo habrá sido posible la creación de centros ácidos de tipo Brönsted en los materiales. Mediante la incorporación de silicio por sustitución isomórfica en la red AlPO_4 , Lok y colaboradores en 1984 sintetizaron por primera vez los zeotipos denominados silicoaluminofosfato (SAPO) [89, 90]. Poco después, en 1985 y 1986, se describe por primera vez la preparación de materiales AlPO_4 a los que se les habían introducido otros metales, generándose así los metaloaluminofosfatos (MeAPO) [91, 92]. A raíz de estas investigaciones se ha logrado llevar a cabo sustituciones en la red AlPO con muy diversos elementos, logrando crear una familia de materiales zeolíticos con composiciones muy variadas.

1.3.2. MECANISMOS DE SUSTITUCIÓN ISOMÓRFICA Y ACIDEZ

La sustitución isomórfica puede definirse como el reemplazo de un elemento en una red cristalina por un heteroátomo con radio catiónico y requisitos de coordinación similares, de tal manera que pueda acomodarse en la misma posición del elemento de la red al que sustituye [93].

La sustitución isomórfica es un proceso que tiene lugar en los materiales zeolíticos y que permite la obtención de zeotipos con composiciones variadas. Además, como se ha mencionado anteriormente, es el origen de la formación de centros ácidos en materiales zeolíticos, lo que permite su aplicación en diversos procesos catalíticos. En

una red AlPO_4 , el hecho de que existan dos tipos de cationes susceptibles de ser sustituidos (Al(III) y P(V)) hace que exista una gran versatilidad en la sustitución isomórfica, pudiendo incorporarse un gran número de cationes diferentes y en distintas posiciones de la red. El elemento al que un heteroátomo sustituye en una red aluminofosfato dependerá principalmente del estado de oxidación de dicho heteroátomo, dado que no se generan en la red diferencias de carga grandes pues conducirían a situaciones de inestabilidad.

Martens y sus colaboradores propusieron tres mecanismos de sustitución (SM) que pueden tener lugar en una red AlPO_4 garantizando que no se formen redes con carga positiva o con una carga negativa demasiado elevada [93, 94]. Los diferentes mecanismos propuestos se presentan en la Figura 1.16.

En esta tesis se han preparado materiales principalmente de tipo SAPO, en los que existe la posibilidad de crear una diferencia de carga al sustituir Al(III) o P(V) por Si(IV) . Al ser el silicio un catión tetravalente, existen dos posibles vías para su incorporación en una red AlPO_4 . Por una parte, pueden incorporarse átomos de silicio de manera aislada en posiciones de fósforo (mecanismo SM2), generándose una carga negativa por cada átomo de silicio que se incorpora en el material. La otra posibilidad es que dos átomos de silicio se incorporen en la estructura sustituyendo a un aluminio y un fósforo (mecanismo SM3) [95]. En este caso no se generarían cargas negativas en el material, manteniéndose la neutralidad electrónica de la red. La incorporación a la red de dos átomos de silicio por mecanismo SM3 resultaría en la formación de enlaces Si-O-P . Dichos enlaces son realmente débiles, por lo que su formación es realmente improbable. Así, la opción más plausible es la incorporación conjunta de más de dos átomos de silicio en las posiciones de fósforo y aluminio, de manera que se forma una región en el material llamada “isla de silicio” y cuyos bordes están formados por enlaces Si-O-Al . Ocasionalmente es posible la sustitución de átomos de silicio de una de esas “islas de silicio” por átomos de aluminio, generándose en ese caso una diferencia de carga en la red (Fig.1.17) [96]. De hecho, en materiales SAPO, puede incluso suceder que se formen zonas con composición puramente silícea o de aluminosilicato similares a las de las zeolitas [97].

Lo que normalmente sucede en materiales SAPO es que el silicio se incorpora en la red por una combinación de mecanismos de sustitución (SM2+SM3), generándose en el material distintos tipos de entornos de silicio en función de cómo haya tenido lugar la sustitución. Generalmente, cuando la proporción de silicio incorporada es

baja, éste tiende a incorporarse de manera aislada en posiciones de fósforo, pero al aumentar la cantidad de silicio, ambos mecanismos se combinan.

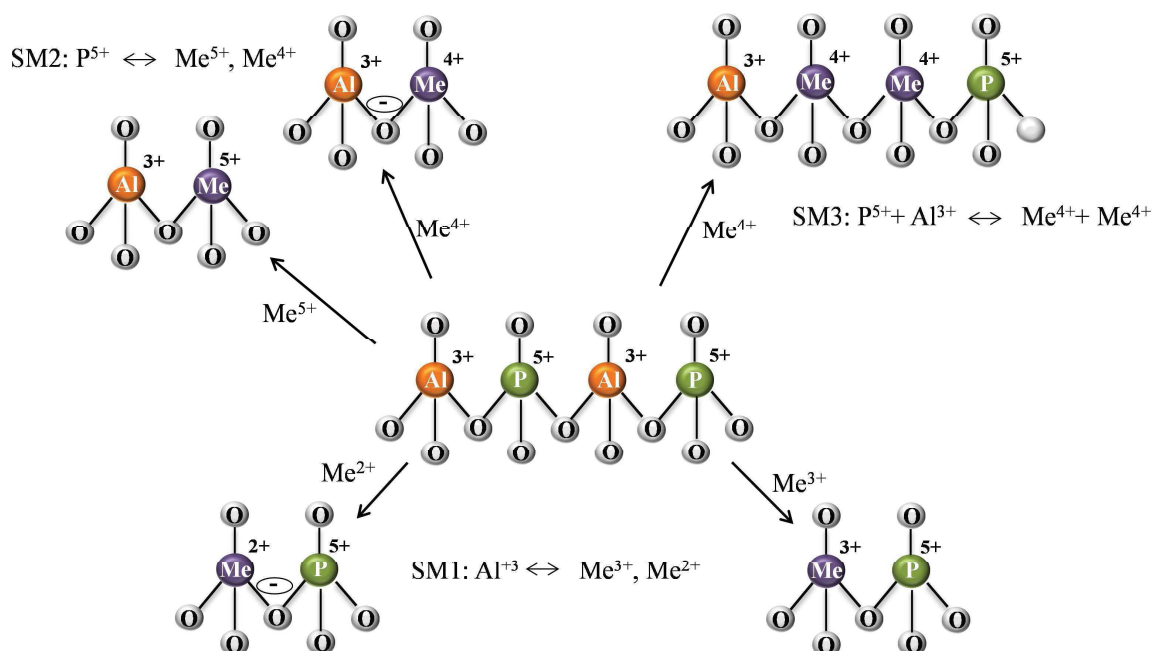


Figura 1.16. Mecanismos de sustitución isomórfica en materiales AlPO_4 .

Tal y como se muestra en la Figura 1.16, algunos de los mecanismos de sustitución posibles conducen a redes cargadas negativamente. Para compensar esa carga es necesaria la presencia de especies extrarred con carga positiva equivalente a la carga negativa generada en el material. Cuando dicha carga es compensada por protones, entonces se forman en el material centros ácidos de tipo Brönsted. Si bien en el caso de las zeolitas, con composición química de aluminosilicato, se formaba un centro ácido por cada Al(III) que sustituía a un átomo de Si(IV) , la situación en los materiales SAPO es diferente. Como se ha explicado anteriormente, en ellos no todas las posibles incorporaciones conducen a situaciones en las que se genere una diferencia de carga, por lo que puede formarse menos de un centro ácido por cada átomo de silicio incorporado. Así mismo, la fortaleza de los centros que se forman variará en función de los entornos de silicio en el material: un mayor número de tetraedros de silicio en posiciones vecinas (hasta tres), hará que el centro formado tenga una fortaleza ácida mayor [98-100]. Es decir, la mayor participación del

mecanismo de sustitución SM3, resulta en la formación de un menor número de centros ácidos en el material, pero de centros con mayor fortaleza ácida.

Los materiales SAPO con una concentración de silicio baja en los que prima la incorporación de silicio aislado, tienen una acidez moderada en comparación con sus análogos estructurales, las zeolitas [101, 102]. La incorporación de una mayor cantidad de silicio favorece la sustitución por vía SM3, lo que da lugar a centros de fortaleza ácida intermedia [97]. Lo que esto implica es que tanto el número de centros ácidos como la fortaleza de los mismos se puede modificar en materiales SAPO, controlando el tipo de incorporación de silicio.

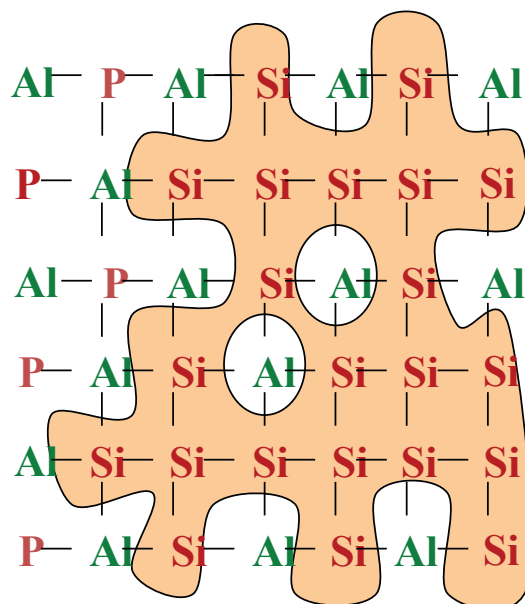


Figura 1.17. Representación de la formación de “islas de silicio” y de la incorporación de aluminio en ellas.

1.3.3. SÍNTESIS DE MATERIALES ZEOLÍTICOS

Los materiales zeolíticos sintéticos se preparan utilizando el método hidrotermal para su cristalización. Para ello se emplea agua como disolvente en la preparación de los geles de síntesis, y dichos geles se calientan en autoclaves de acero a temperaturas de entre 50 y 200°C manteniéndose en el interior del autoclave la presión autógena del sistema. Las condiciones de síntesis hidrotermal favorecen la solvatación del agua y la solubilidad de los reactivos, facilitándose la formación del material [103-105].

Para la síntesis de materiales zeolíticos es necesaria en primer lugar la preparación de un gel de síntesis a partir del cual tendrá lugar la cristalización de los sólidos. El proceso de preparación de los geles de síntesis se describe en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.2). La cristalización hidrotérmica, que es un proceso complejo, consta de varias etapas:

- **Periodo de inducción:** Este primer periodo es el que transcurre desde que los reactivos se mezclan hasta la formación de los primeros núcleos de cristalización.
- **Nucleación:** Una vez formados los primeros núcleos ordenados, comienza su crecimiento hasta alcanzar un tamaño crítico. En esta etapa se logra la propagación de cierto ordenamiento a largo alcance.
- **Crecimiento cristalino.** Es el proceso de crecimiento de los cristales cuyos núcleos ya se formaron en la etapa anterior. A medida que los reactivos se consumen en la formación de núcleos cristalinos estables, la solución es menos sobresaturada en reactivos, lo que hace que sea cada vez menos probable la nucleación, favoreciéndose el crecimiento de los cristales.
- **Terminación:** Cuando los reactivos presentes en el medio de reacción se agotan, el crecimiento cristalino se hace progresivamente más lento hasta llegar al final de la reacción.

El tipo de estructura cristalina y las propiedades fisicoquímicas del material que se forma en este proceso, dependen de factores muy variados, como la naturaleza de los reactivos, la composición del gel, las condiciones de agitación del gel, el pH del medio de síntesis, la temperatura y el tiempo de cristalización, el sembrado o la presencia de cationes que actúen como agentes directores de la estructura.

El empleo de moléculas orgánicas en la síntesis de zeolitas, propuesto por Barrel y Denny [85], supuso un gran avance en el campo debido a las funciones que las moléculas orgánicas, principalmente aminas, pueden tener. Al estar estas moléculas presentes en el medio de síntesis de los materiales zeolíticos, son capaces de forzar la cristalización de una fase determinada en unas condiciones concretas. Este tipo de compuestos actúan como plantilla (*template*) [106] o agentes directores de la estructura (ADE), quedando ocluidos en el interior de los materiales inorgánicos una vez que éstos se han formado. Los ADE cumplen funciones muy variadas en la síntesis de los materiales zeolíticos [107]:

- **Efecto plantilla (*template*):** Cuando la relación entre las moléculas orgánicas y los materiales inorgánicos es muy estrecha, la zeolita realmente se forma en torno a la molécula orgánica reproduciendo su configuración geométrica. Dicha configuración se mantiene una vez eliminado el ADE, dejando el espacio interior libre [107, 108].
- **Efecto director de estructura:** Estrictamente, un agente director de estructura se considera un compuesto tal que la estructura de una zeolita puede ser dirigida por un único compuesto orgánico [107]. Sin embargo, de manera general, se llama agente director de la estructura al compuesto orgánico que promueve la formación de ciertas unidades estructurales, cajas o canales, de forma selectiva sin que haya una correlación directa entre la forma de la molécula orgánica y la estructura. De ese modo, la obtención de un determinado tipo de estructura depende no sólo del ADE, sino también de otros factores, como la composición del gel o las condiciones de cristalización [109].
- **Efecto de llenado:** Para que sea posible la formación de un material poroso, es necesario que exista, en principio, un material que ocupe el espacio que posteriormente quedará vacío. En caso contrario, no sería posible la síntesis de dicho material. Durante la formación de los materiales zeolíticos, las moléculas orgánicas pueden entrar parcialmente en las cavidades y los canales aumentando la estabilidad térmica y cinética de la red inorgánica.
- **Efecto de compensación de carga:** Tal y como se ha descrito en la sección anterior, los materiales zeolíticos pueden presentar una diferencia de carga de manera que la red inorgánica sea de tipo aniónico, por lo que es necesario que incorporen alguna molécula cargada que neutralice la carga de la red.

1.3.4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS

La naturaleza química y estructural de los materiales zeolíticos, hacen que tengan ciertas propiedades que los convierten en materiales muy interesantes para su posible aplicación en diferentes tipos de procesos industriales:

- **Capacidad de adsorción:** Gracias a su estructura de tipo microporoso, los materiales zeolíticos presentan una superficie específica muy elevada, lo que resulta una propiedad interesante, y hace que puedan emplearse como

adsorbentes moleculares. Además, la estrecha distribución de las dimensiones de los poros hace que los procesos de adsorción sean selectivos, pudiendo discriminar entre moléculas con pequeñas diferencias en el diámetro cinético, como el metano y el dióxido de carbono.

La composición química de la red modifica su polaridad, lo que hace que sean más afines a unos u otros adsorbatos. Además de procesos de fisisorción basados en interacciones débiles, las zeolitas presentan centros ácidos en los cuales pueden tener lugar procesos de quimisorción.

- **Capacidad de intercambio iónico:** En las redes en las que, por sustitución isomórfica, se han generado cargas negativas, existen cationes extrarred de compensación de carga. Dichos cationes, al no formar parte de la red sólida, son móviles y fácilmente sustituibles por otros sin necesidad de modificar la estructura en el proceso de intercambio, lo que significa una gran ventaja de las zeolitas en relación a otros intercambiadores iónicos [110].

La capacidad de intercambio depende de la carga negativa que soporte la red. Así, en las zeolitas como tales, va ligada a la cantidad de aluminio, mientras que en los silicoaluminofosfatos depende tanto de la composición como del mecanismo de sustitución por el que tenga lugar la incorporación de silicio a la red.

- **Propiedades ácido-base:** Tal y como se ha explicado anteriormente, la sustitución isomórfica puede producir diferencias de carga que se compensan por la presencia de cationes extrarred. En muchas ocasiones, la diferencia de carga se compensa por el agente director de estructura. Una vez que el ADE se elimina por calcinación, la carga negativa de la red se compensa por protones, formándose centros ácidos en la red inorgánica.

En la estructura pueden formarse centros ácidos de dos tipos: Brönsted y Lewis. Los sitios Brönsted son los que se forman por la unión débil de un protón compensador de carga a un oxígeno de la red sobre el que recae la carga negativa después de una sustitución isomórfica que la produzca. Dichos centros son capaces de donar protones. Los centros de tipo Lewis, por otra parte, son capaces de aceptar electrones. Se forman en zonas de los materiales en las que existen especiesceptoras de electrones como el aluminio tricoordinado.

Es posible controlar el número total de centros que se forman y la fortaleza ácida de los mismos controlando la cantidad de un heteroátomo determinado que se incorpora a la red y el tipo de sustitución por el que lo hace.

De las propiedades anteriormente descritas de los materiales zeolíticos, se derivan un buen número de posibles aplicaciones de los mismos. Algunas de las aplicaciones más relevantes se describen a continuación.

- **Adsorción y separación de productos:** De la elevada superficie específica de las zeolitas y su microporosidad, se derivan aplicaciones relacionadas con la adsorción y la separación. En muchos casos, las zeolitas se emplean como desecantes o para la separación selectiva de gases y el enriquecimiento de corrientes gaseosas en uno de sus componentes. Por ejemplo, estos materiales se emplean para el secado y la extracción de gases sulfurados o del CO_2 en corrientes de gas natural, también la separación de hidrocarburos lineales de ramificados, en la eliminación de ciertos contaminantes presentes en humos industriales o como vía para el almacenamiento de hidrógeno
- **Intercambio iónico:** En muchas ocasiones, las zeolitas se han utilizado para eliminar determinados cationes del agua. Una de las aplicaciones más relevantes es el empleo de la zeolita NaA como aditivo en detergentes, para la eliminación de cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} del agua, de manera que se favorezca la labor de los tensioactivos. Además, también se aplican en la eliminación de amonio de aguas residuales ya sean industriales o agrícolas. En algunas ocasiones, también se han empleado materiales zeolíticos para encapsular iones radiactivos, como el Cs^+ o el Sr^+ cuál es el isótopo radiactivo en concreto [111].
- **Catálisis:** Las propiedades ácidas de los materiales zeolíticos, les confieren a su vez, propiedades catalíticas. Además, dichos materiales aportan selectividad de tamaño y forma, dado que los centros ácidos se encuentran en su red de canales y cavidades. Así, no todos los reactivos pueden acceder a ellos, no todos los intermedios de reacción cuentan con un espacio suficiente como para formarse, ni todos los productos formados pueden difundir al exterior del catalizador, haciéndolo sólo aquellos que se adapten a las dimensiones del material zeolítico. De ese modo, además de ser catalizadores muy activos, con ellos se consigue una elevada selectividad al producto de reacción deseado.

Las zeolitas se emplean como catalizadores en numerosos procesos industriales, como en procesos de refino, en química fina, en la obtención de biocombustibles, o en la producción de hidrocarburos a partir de metanol o gas de síntesis.

A pesar de que las aplicaciones de los materiales zeolíticos se centran en la catálisis ácida, la separación selectiva y el intercambio iónico, su uso progresivamente se ha extendido a otros campos. Las zeolitas intercambiadas con ciertos metales cuentan con propiedades redox, de manera que se pueden aplicar en procesos de eliminación de NO_x y VOCs para la descontaminación del aire. También se emplean en medicina, en la liberación controlada de fármacos o en otros campos como en la preparación de reactores de membrana o sensores químicos.

1.3.5. ESTRUCTURAS ZEOLÍTICAS EMPLEADAS EN ESTA TESIS

Existe un gran número de materiales de tipo zeolítico que pueden emplearse como catalizadores en el proceso de producción de hidrocarburos a partir de metanol. Dependiendo del tipo de productos que se desee obtener pueden emplearse materiales de tipo zeolítico con distinta composición y estructura. Las topologías más abiertas (10R) producen generalmente hidrocarburos de mayor peso molecular -en el rango C₅-C₇-, mientras que los tamices moleculares con poros más pequeños, formados por anillos de ocho miembros (8R), se usan para obtener hidrocarburos de menor peso molecular: C₂-C₄. Del mismo modo, para la obtención de hidrocarburos más pesados, generalmente se emplean zeolitas como catalizadores debido a su elevada acidez en comparación con otros materiales isoestructurales. Esta elevada acidez de las zeolitas también provoca una mayor selectividad a parafinas tanto de elevado como de bajo peso molecular, de tal manera que se reduce la selectividad a materiales olefinicos. Los materiales de tipo silicoaluminofosfato (SAPO) o metaloaluminofosfato (MeAPO) son isoestructurales a las zeolitas pero con distinta composición. De esta manera poseen la misma topología que las zeolitas pero los centros Brønsted genreados presentan una acidez moderada comparados con los que se generan en la red de la zeolita. Así, gracias a su modera acidez, los materiales SAPO o MeAPO son catalizadores útiles para la obtención de hidrocarburos olefinicos en lugar de parafinicos a partir de metanol.

Para el proceso MTO se emplean catalizadores ácidos de acidez moderada. Como se ha comentado anteriormente, entre los catalizadores más eficientes se encuentran ciertas zeolitas modificadas, principalmente HZSM-5 (**MFI**) (Fig.1.18), o bien zeotipos de tipo silicoaluminofosfato (SAPO). Anteriormente se ha demostrado que el material SAPO-34 (**CHA**) (Fig.1.18) presenta buenas prestaciones como catalizador del proceso, pudiendo alcanzarse selectividades de hasta un 80% a olefinas C₂-C₄. También existen otros materiales con estructura similar que del mismo modo son

activos en el proceso y muy selectivos a las olefinas deseadas. Este es el caso, por ejemplo, del SAPO-18, con estructura tipo **AEI** (Fig.1.18) que presenta ventanas, canales y cavidades de forma y tamaño similares a las del SAPO-34, siendo la principal diferencia estructural entre ambos materiales la orientación de los anillos de seis miembros a partir de los cuales se desarrolla toda la estructura.

En ese sentido, en esta tesis, se emplean materiales que se han seleccionado de tal manera que sus estructuras presenten ciertas similitudes con las de los materiales empleados como catalizadores hasta el momento. Al igual que el SAPO-34 y el SAPO-18, los materiales zeolíticos seleccionados presentan canales formados por anillos de ocho miembros y cavidades. Así, se espera que presenten buenas prestaciones como catalizadores del proceso. Se han estudiado en concreto materiales de tipo: SAPO-35 (**LEV**), SAPO-56 (**AFX**), SAPO-42 (**LTA**) y STA-7 (**SAV**). Aunque las estructuras presentan gran número de similitudes y en todos los casos el acceso al interior de las cavidades del catalizador tiene lugar por ventanas de ocho miembros, las diferencias en el tamaño y la forma de estas cajas en cada uno de los catalizadores, presumiblemente tendrá un efecto en el comportamiento catalítico de cada uno de los materiales estudiados. Dichas diferencias serán notorias tanto en la tasa de desactivación debido a la mayor o menor condensación de polimetilbencenos y poliaromáticos que pueda ocurrir en cada una de las cajas, como en la distribución de productos obtenida.

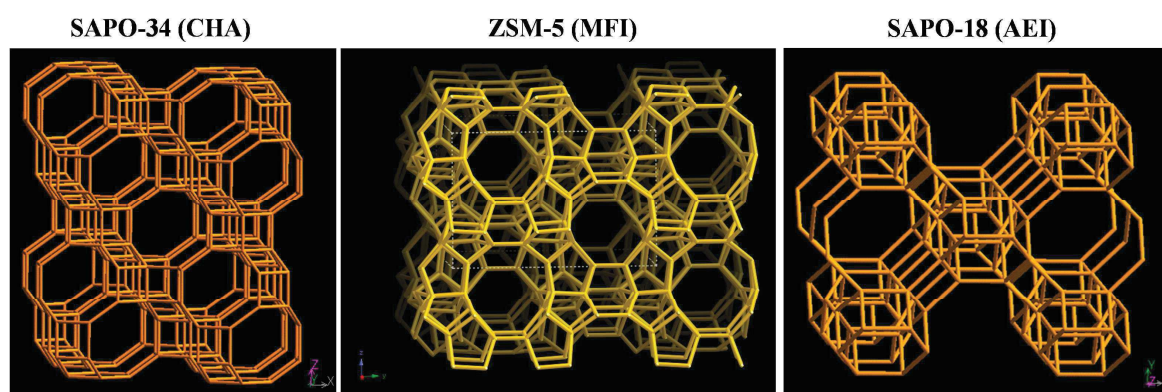


Figura 1.18. Estructura de los materiales SAPO-34, ZSM-5 y SAPO-18.

1.3.5.1. Estructura de tipo LEV, SAPO-35

Es un silicoaluminofosfato de poro pequeño (8MR) isoestructural a la zeolita natural levinita (tipo estructural **LEV**). La estructura está formada por cajas levinita conectadas entre sí por anillos de seis miembros y dobles anillos de seis miembros (Fig.1.19), generando una red tridimensional con dos posiciones T cristalográficas distintas con multiplicidades 36:18 respectivamente: una en el anillo de seis miembros (T1,(S6R)) y otra en el doble anillo de seis miembros (T2,(D6R)) (Fig.1.20). El SAPO-35 posee anillos de ocho, seis y cuatro miembros en su estructura. Cada caja levinita es accesible por tres ventanas de ocho miembros con dimensiones de 3.6×4.8 Å, que se conectan con la entrada de ocho miembros de la caja colindante generando una red de canales bidireccional. El diámetro de la esfera de máximo volumen que puede albergar una caja de tipo levinita es 7.10 Å. Así mismo, el diámetro de la esfera de mayor volumen capaz de difundir por los canales del SAPO-35 en cada eje es de 3.53 Å en a y 2.50 Å en c. La secuencia de los planos de anillos de seis miembros que da lugar a la formación de esta estructura es: ACBBACCBA

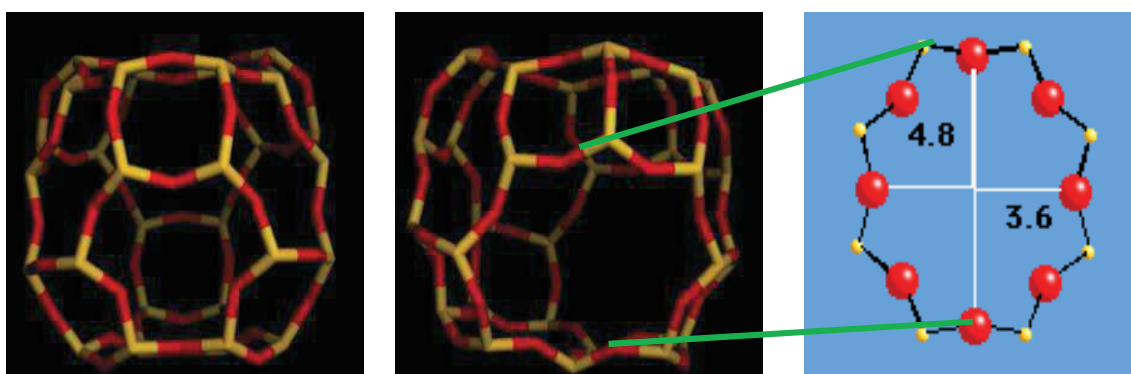


Figura 1.19. A la izquierda y en el centro: caja levinita del material SAPO-35 vista desde distintos ángulos. A la derecha: dimensiones de la ventana de ocho miembros del SAPO-35 vista desde el plano [001]

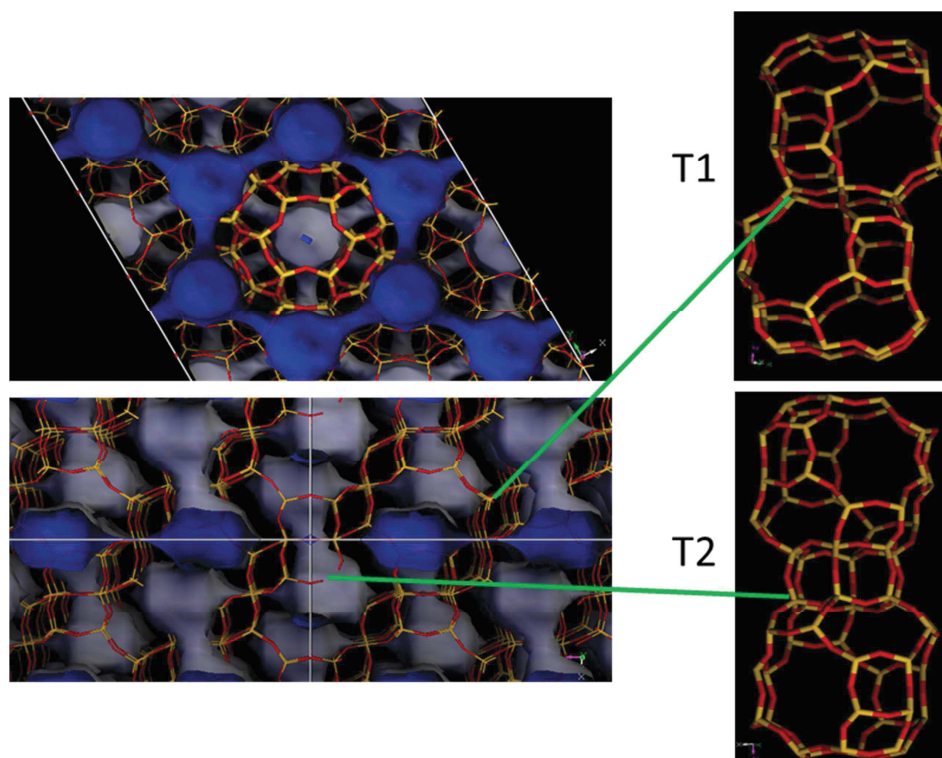


Figura 1.20. Vista general de la estructura LEV. Arriba a la izquierdase muestran las tres conexiones de cada una de las cajas levinita con las cajas vecinas. En las figuras de abajo a la izquierda y las dos de la derecha, se marcan las dos diferentes posiciones cristalográficas de los átomos T en la estructura.

1.3.5.2. Estructura de tipo AFX, SAPO-56

El SAPO-56 (tipo estructural **AFX**) es un silicoaluminofosfato de poro pequeño (8MR) con canales tridireccionales. Pertenece a la familia de estructuras formadas por el apilamiento de anillos de seis miembros. La secuencia de apilamiento de los anillos de seis miembros en la red **AFX** es: AABBCBB. De esta manera quedan dispuestos para formar dos tipos de cajas: cajas gmelinita (gme) y otras cajas de mayor tamaño llamadas cajas aft (Fig.1.21). En la Figura 1.22.B se muestra la cavidad de mayor tamaño rodeada por ambos lados por cajas gmelinita. Tanto las cajas gmelinita como las cajas aft se conectan entre sí por dobles anillos de seis miembros tal y como se muestra en la Figura 1.22. Debido al mayor tamaño de las cajas presentes en este SAPO es de esperar que puedan hospedarse moléculas de mayor tamaño en su interior.

En la Figura 1.22 se muestran dos vistas generales de la red **AFX**. Los volúmenes vacíos correspondientes a los dos tipos de cajas formadas en la red, de manera que se aprecian las evidentes diferencias de tamaño entre ellas, se presentan en la Fig.1.22.A.

En la Fig.1.22.B, se marca en naranja la caja de mayor tamaño (aft) y en verde la gmelinita y en azul uno de los dobles anillos de seis miembros que conectan una caja con otra.

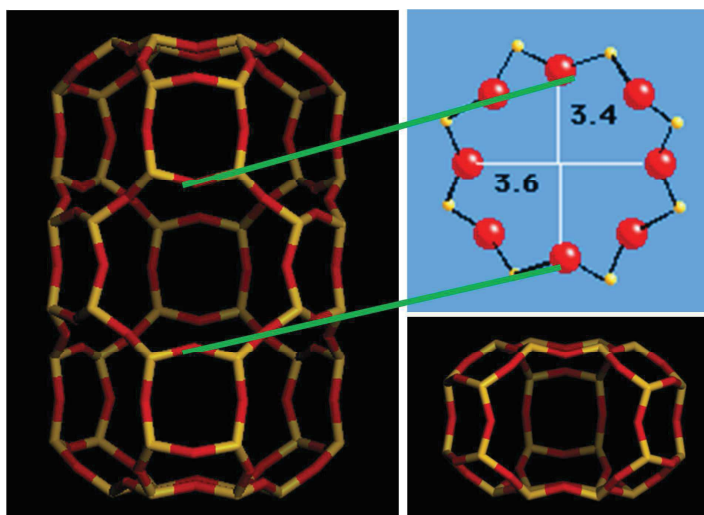


Figura 1.21. Cajas presentes en el SAPO-56 y dimensiones de la ventana de ocho miembros vista desde el plano [001].

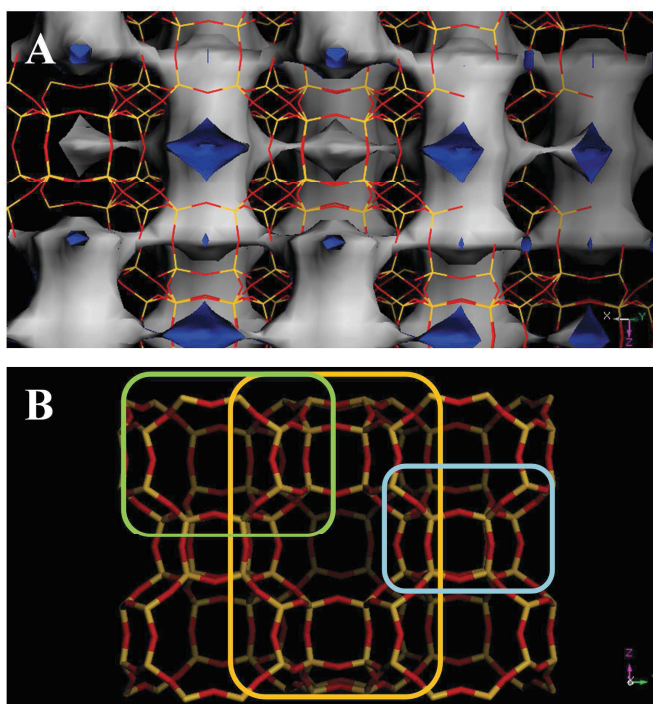


Figura 1.22. Vista general de la estructura AFX del SAPO-56. **A:** Cavidades generadas. **B:** Conexión entre las cavidades.

1.3.5.3. Estructura de tipo SAV, STA-7

El material zeolítico STA-7, que presenta una tipo estructural llamado SAV (Fig.1.23, Fig.1.24), también es un silicoaluminofosfato tridireccional de poro pequeño (8MR). Como en el caso de los materiales SAPO-34 (con tipo estructural **CHA**) y SAPO-18 (con estructura de tipo **AEI**) [84], la red **SAV** se forma por apilamiento de dobles anillos de seis miembros unidos de diferentes maneras por anillos de cuatro miembros. En el SAPO STA-7 existen también dos tipos de cajas (Fig.1.23). Para la síntesis de STA-7 se emplea una combinación de ADEs; concretamente *cyclam* y tetraetilamonio. Cada uno de ellos se alberga en una cavidad concreta de la estructura. El *cyclam* sólo se encuentra en la caja de mayor tamaño, siendo una molécula demasiado voluminosa para ocupar la cavidad más pequeña. La presencia de tetraetilamonio y su oclusión dentro de las cajas de menor tamaño es uno de los factores clave para obtener STA-7 como fase cristalina pura en lugar de otros materiales con estructuras estrechamente relacionadas [112].

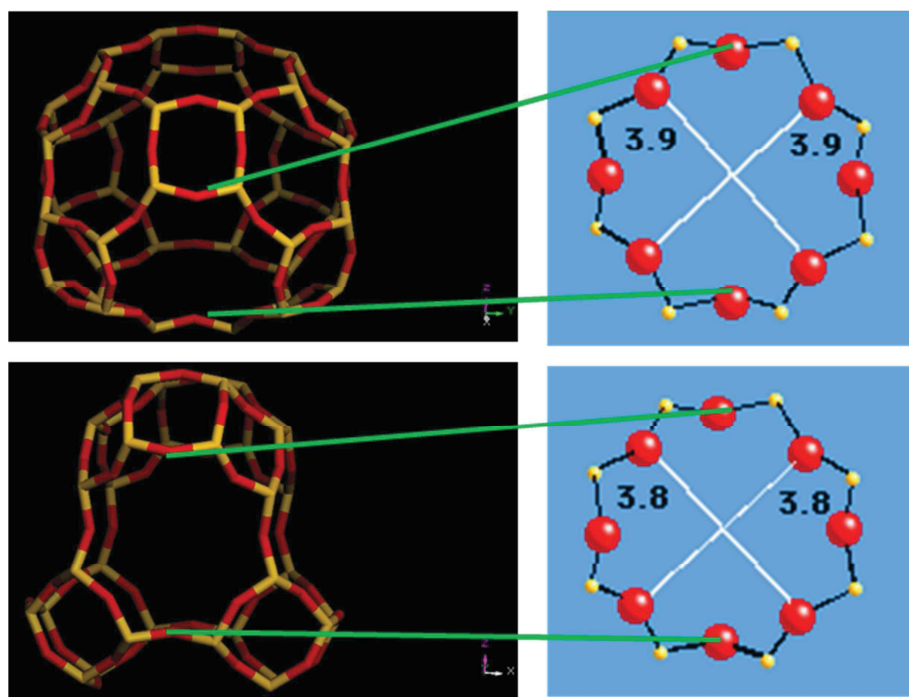


Fig.1.23 Cavidades y canales de los materiales STA-7.

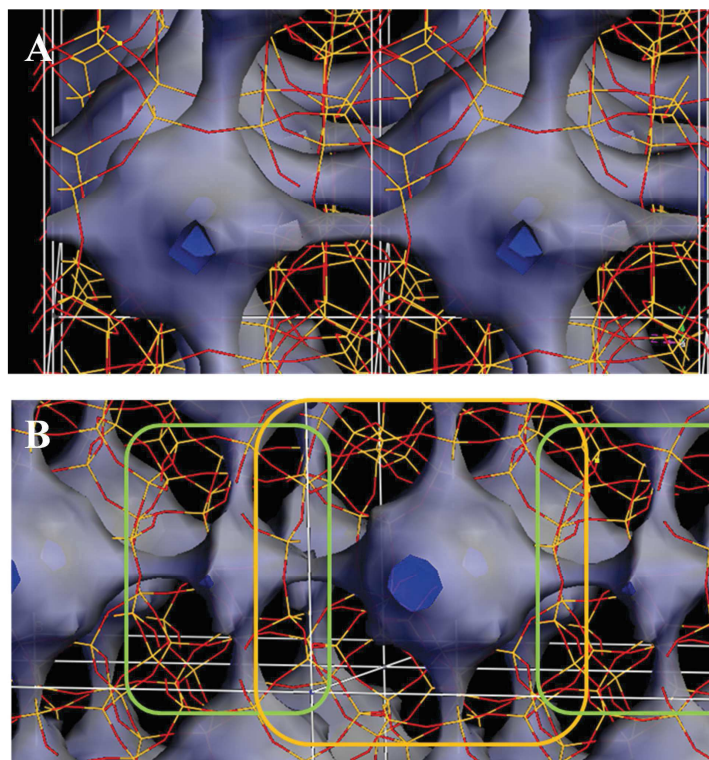


Figura 1.24. Vista general de la estructura SAV. **A:** se aprecian los dos tipos de canales que se crean en este material. En el primer plano se ve el canal más estrecho formado por las conexiones de las cajas de menor tamaño. En el segundo plano está el canal más ancho formado por las conexiones de las ventanas lisas de las cajas de mayor tamaño. **B:** se han representado los dos tipos de caja: la caja de mayor tamaño en naranja rodeada por cajas de menor tamaño en verde.

En la caja de mayor tamaño, mostrada en la figura en la parte superior, hay aperturas de ocho miembros con distintos diámetros. Esto se debe a que hay anillos de que están corrugados, de manera que la apertura efectiva es menor. La caja de mayor tamaño tiene cuatro ventanas de ocho miembros corrugadas que dan lugar a la formación de dos canales más estrechos. Y dos ventanas lisas en la dirección z , que dan lugar al canal más ancho.

En la caja de menor tamaño, todas las ventanas de ocho miembros son corrugadas. Así se generan en la dirección z canales de ocho miembros más anchos, formados por la conexión directa de las cavidades de mayor tamaño por los anillos de ocho miembros no corrugados. Rodeando a las cajas más grandes hay cajas pequeñas que se unen a ellas por las ventanas de ocho miembros corrugadas, generando el sistema de canales más estrecho (Fig.1.24).

1.3.5.4. Estructura de tipo LTA, SAPO-42

Es un silicoaluminofosfato tridimensional de poro pequeño que contiene cajas sodalita y **LTA** (Fig.1.25, Fig.1.26). Como en el caso del SAPO-56, la caja sodalita se forma por apilamiento de anillos de seis miembros siguiendo la serie ABC.

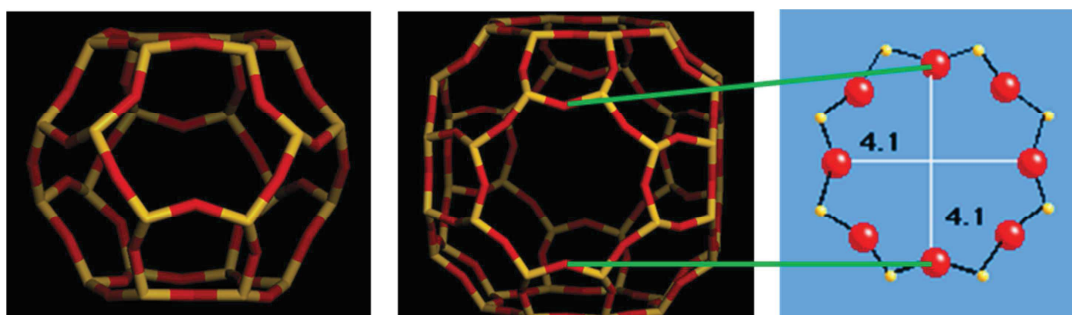


Figura 1.25. Cajas presentes en la estructura LTA del SAPO-42 y dimensiones de la ventana de ocho miembros vista desde el plano [001].

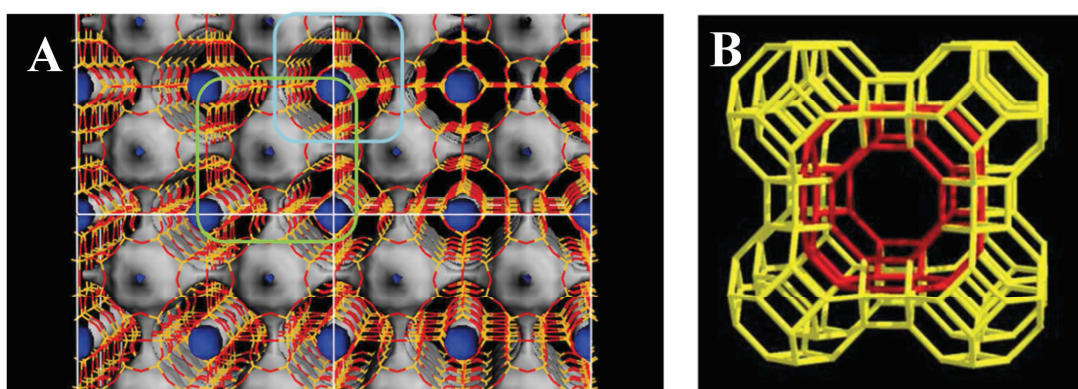


Figura 1.26. Vista general de la estructura LTA. **A:** se marca en verde una caja LTA y en azul una de las cajas sodalita. **B:** se muestra la caja LTA rodeada por cajas sodalita que se conectan entre sí por doubles anillos de cuatro miembros.

El SAPO-42 presenta una estructura con elevada simetría en la que cada caja **LTA** se rodea de ocho cajas sodalita a las que se une por anillos de seis miembros y a seis cajas **LTA** con las que queda conectada mediante anillos de ocho miembros que forman canales en las tres direcciones. Las cajas sodalita están conectadas entre sí por doubles anillos de cuatro miembros (Fig.1.26).

Las cajas sodalita no son accesibles para la molécula de metanol ya que no poseen aperturas de más de seis miembros, por lo que son un volumen no útil del catalizador en la reacción. Las cajas **LTA**, sin embargo, son accesibles por ventanas de ocho miembros de dimensiones 4.1x4.1 Å. El máximo volumen de una esfera que puede albergarse en el interior de una cavidad **LTA** es de 11.5 Å; y es posible que a través de los canales de la estructura difundan esferas de un diámetro máximo de 4.21 Å en todas las direcciones.

Aunque los materiales seleccionados para su estudio presentan estructuras estrechamente relacionadas, existen algunos parámetros que se espera que marquen una diferencia en el comportamiento catalítico de los materiales en el proceso de transformación de metanol en olefinas ligeras.

El tamaño de las cavidades estará íntimamente relacionado con el volumen de las moléculas orgánicas que puedan formarse en su interior y formar parte de la “hydrocarbon pool”. Esto tendrá un efecto doble; por una parte puede existir una diferencia en la selectividad a los distintos productos: al crecer dicha “hydrocarbon pool” en un espacio confinado pueden favorecerse un tipo de intermedios frente a otros de manera que los ciclos de reacción que tengan lugar en el interior de las cavidades de los distintos materiales sean diferentes y por tanto los productos formados también lo sean. Por otra parte, el tipo y tamaño de los aromáticos formados en el interior de las cajas de los materiales afectará directamente a la velocidad de la desactivación de cada catalizador en concreto. Inicialmente si un material posee una caja de mayor tamaño, tendrá menores restricciones estéricas para el crecimiento de moléculas pesadas que posteriormente no puedan difundir al exterior por los estrechos canales de ocho miembros.

El diámetro de los poros es ligeramente diferente en cada uno de los materiales estudiados a pesar de que todos son materiales zeolíticos de poro pequeño (con aperturas de 8 átomos en posiciones tetraédricas). Este factor también se espera que juegue un papel importante en el comportamiento catalítico de cada uno de los materiales, dado que limita el tamaño de las moléculas que pueden difundir al exterior del material. De este modo, se podría controlar la selectividad, quedando los productos de mayor peso molecular o ramificados retenidos en el interior del material. Este hecho, sin embargo, juega un papel doble, ya que al quedar estas moléculas atrapadas en el interior del material zeolítico también impiden el acceso de los reactivos a los centros ácidos y causan la desactivación del catalizador.

1.3.6. SÍNTESIS DE MATERIALES SAPO CON PROPIEDADES MEJORADAS COMO CATALIZADORES DEL PROCESO MTO

Ya se ha comentado que el mayor inconveniente del empleo de silicoaluminofosfatos de poro pequeño como catalizadores del proceso MTO es la rápida desactivación que éstos sufren. Afortunadamente existen ciertas estrategias de síntesis encaminadas a retardar la formación de los depósitos carbonosos que dificultan la difusión de reactivos y productos en el material y causan la progresiva pérdida de actividad. De manera simplificada, hay tres propiedades de los materiales zeolíticos clave, cuyo control permitirá controlar su comportamiento como catalizadores del proceso. Éstas son el tamaño cristalino, las propiedades texturales y la acidez. Si bien las dos primeras van encaminadas al control del complejo proceso de difusión en el material, el control de la acidez provocará cambios de comportamiento asociados a las reacciones químicas que tienen lugar. La alteración de cualquiera de las propiedades mencionadas implica cambios en el comportamiento catalítico tanto a nivel de actividad como de selectividad.

1.3.6.1. Control del tamaño de cristal

La variación del tamaño cristalino es una vía para el control de los caminos difusionales en materiales zeolíticos. La reducción del tamaño cristalino, provocará una mejora en la accesibilidad de los centros activos. Existe una clara influencia entre el tamaño cristalino y el tiempo de vida media de los catalizadores [78, 113-120]. Empleando SAPO-34 se han llevado a cabo detallados estudios cinéticos sobre la influencia del tamaño de cristal en la adsorción, la difusión, la reacción y la formación de coque [71, 78].

El control del tamaño cristalino puede llevarse a cabo empleando varias estrategias de síntesis diferentes. Por una parte, la elección del ADE puede implicar cambios de tamaño [121], así mismo, también se han observado variaciones en el tamaño por el empleo de diferentes fuentes de los elementos que forman la red [114], por la selección de determinadas condiciones de síntesis, tales como el empleo de un tiempo de síntesis menor [113, 122], o por el uso de hornos de microondas para la cristalización del material [115, 116, 123, 124].

Las síntesis asistidas por microondas son, de hecho, cada vez más comunes en la preparación de materiales. La radiación de microondas supone un método alternativo

para la transferencia de energía en el medio de reacción, produciéndose dicha transferencia por pérdidas dieléctricas. Así, la facilidad de una molécula sometida a microondas para calentarse dependerá de sus propiedades dieléctricas, siendo el calentamiento más rápido en moléculas más polares. El empleo de radiación de microondas, conduce a la síntesis de materiales zeolíticos de manera mucho más rápida y homogénea. Al emplear microondas se generan simultáneamente numerosos puntos de nucleación en el gel de síntesis, lo que conduce a la cristalización de un mayor número de cristales de menor tamaño.

1.3.6.2. Control de la acidez

La acidez en materiales zeolíticos puede controlarse variando la composición del material, es decir, modificando los átomos que ocupan las posiciones tetraédricas. Los materiales AlPO_4 están formados por la unión de tetraedros alternados de AlO_4 y PO_4 , constituyendo una red eléctricamente neutra de manera análoga a la de la sílice [87, 88]. En este tipo de materiales, la sustitución isomórfica de Al(III) por un metal divalente o de un P(V) por uno tetravalente provocará la aparición de una carga negativa en la red, que, compensada por un protón tras la eliminación del agente director de estructura, se convertirá en un centro ácido de tipo Brönsted. La existencia de distintos metales en las posiciones tetraédricas hará que varíe la electronegatividad de la red, alterándose así la densidad de carga sobre el hidrógeno ácido del grupo hidroxilo y alterando, por tanto, su fortaleza ácida. De ese modo, cuanto mayor sea la electronegatividad de los átomos de la red, mayor será la labilidad del enlace O-H, y mayor la fortaleza ácida de los centros del material zeolítico.

Como se ha indicado anteriormente, además de la incorporación de átomos de silicio en la red AlPO_4 es posible la incorporación de otros metales diferentes [92]. Así mismo, también es posible la síntesis de materiales AlPO_4 disustituídos, es decir, en los que se incorporen simultáneamente átomos de Si y de otros metales en la red, observándose que los materiales MeSAPO-n tienen generalmente una mayor acidez que los MeAPO-n . La incorporación de otros metales además de silicio en una red SAPO podría alterar el tipo de entornos de silicio que se forman en el material [125-127]. Hay estudios que plantean que en materiales de tipo MgSAPO los átomos de silicio se incorporan principalmente por sustitución de un átomo de fósforo, quedando limitado el mecanismo de incorporación SM3, lo cual resulta lógico al plantear que los metales divalentes se incorporan principalmente en posiciones de aluminio. En algunos de los materiales preparados en la tesis además de silicio se ha incorporado

cobalto con la intención de incorporar ambos dopantes en la red microporosa causando cambios en la acidez de los materiales.

1.3.6.3. Materiales zeolíticos con porosidad jerarquizada

Se conocen como materiales zeolíticos jerarquizados aquellos que tienen una porosidad adicional a la microporosidad propia de los materiales zeolíticos por sí mismos. Los poros adicionales pueden estar en el rango de los mesoporos o de los macroporos dependiendo de su diámetro. También forman parte de este tipo de materiales aquellos en los que se forma cierta porosidad adicional intercrystalina por la aplicación o la formación de agregados de cristales. La formación de dichos agregados tiene lugar principalmente cuando el material está formado por cristales nanométricos. De igual modo que sucedía al reducir el tamaño cristalino, la existencia de un sistema de mesoporos adicional a la red de microporos de la zeolita facilitará la accesibilidad a los centros activos del material y mejorará la difusión en él.

Existen varias estrategias encaminadas a la obtención de materiales con porosidad jerarquizada, siendo posible el empleo de métodos de síntesis, como el empleo de aditivos, o de tratamientos post-síntesis como la disolución selectiva de parte del material zeolítico [128].

En esta tesis, se ha recurrido a la estrategia consistente en el empleo de aditivos de un tamaño apropiado que queden encapsulados en los cristales durante la síntesis, generando mesoporos en el lugar donde se encontraban las partículas de aditivo una vez que éstas se eliminan por combustión en el proceso de calcinación [129, 130] (Fig.1.27). Con este fin, se han empleado anteriormente como aditivos generadores de mesoporosidad varios tipos de carbón [130-134] y también agregados supramoleculares de compuestos orgánicos u otros aditivos [135-139] habiéndose aplicado dicho método en distintas estructuras zeolíticas, tanto con composición de aluminosilicato (zeolitas como tales) como de aluminofosfato (zeotipos).

Dado que el objetivo principal de esta tesis es el estudio de catalizadores para el proceso MTO, todos los materiales sintetizados y probados como catalizadores son de tipo SAPO y MeAPO, es decir, tienen acidez moderada, y presentan estructuras con cavidades y canales de ocho miembros, de manera que se suprime la difusión de compuestos de elevado peso molecular o ramificados, dirigiéndose la selectividad a la formación de hidrocarburos olefinicos más ligeros.

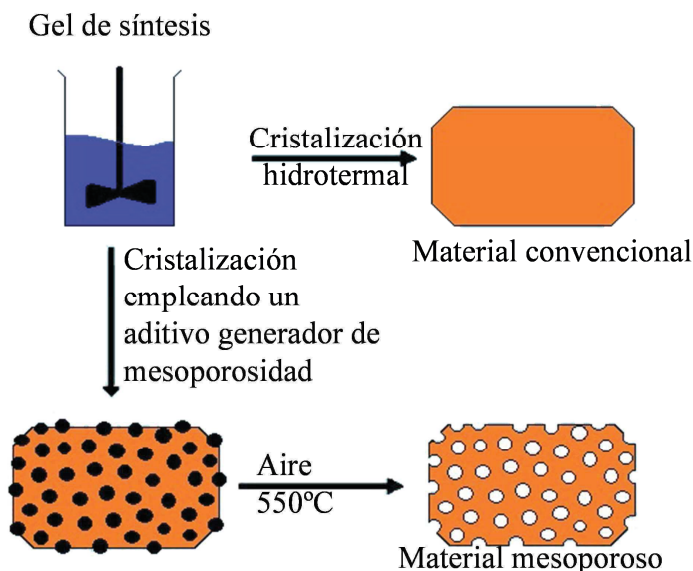


Figura 1.27. Esquema del proceso de formación de mesoporos por el empleo de aditivos en la síntesis.

1.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] <http://www.forbes.com/sites/billconerly/2014/12/18/oil-price-forecast-2015-2016/>.
- [2] <http://www.americanchemistry.com/olefinspanel>.
- [3] C.N. Hamelinck, A.P.C. Faaij, *Journal of Power Sources* 111 (2002) 1-22.
- [4] G.A. Olah, A. Goeppert, G.K.S. Prakash, *The Journal of Organic Chemistry* 74 (2009) 487-498.
- [5] C. Song, *Catalysis Today* 115 (2006) 2-32.
- [6] F.J. Keil, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 49-66.
- [7] D. Xiang, S. Yang, X. Liu, Z. Mai, Y. Qian, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 45-54.
- [8] C.D. Chang, A.J. Silvestri, *Journal of Catalysis* 47 (1977) 249-259.
- [9] M. Stöcker, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 3-48.
- [10] M. Westgård Erichsen, S. Svelle, U. Olsbye, *Catalysis Today* 215 (2013) 216-223.
- [11] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012) 5810-5831.
- [12] W. Dai, X. Wang, G. Wu, N. Guan, M. Hunger, L. Li, *ACS Catalysis* 1 (2011) 292-299.
- [13] G.J. Hutchings, R. Hunter, *Catalysis Today* 6 (1990) 279-306.
- [14] W.J.H. Dehertog, G.F. Froment, *Applied Catalysis* 71 (1991) 153-165.
- [15] C.D. Chang, *Catalysis Reviews* 26 (1984) 323-345.

- [16] J.Z. Bem, Methane Conversion, en: D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F.Howe, S. Yurchak, (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.36, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 663.
- [17] H.R. Grimmer, N. Thiagarajan, E. Nitschke, Methane Conversion, en: D.M. Bibby, C.D. Chang, R.W. Howe, S. Yurchak, (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.36, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 273.
- [18] S.W. Kaiser, US Patent 4524234, 1985.
- [19] J. Topp-Jørgensen, Methane Conversion, en: D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F.Howe, S. Yurchak, (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.36, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 293.
- [20] A.A. Avidan, Methane Conversion, en: D.M. Bibby, C.D. Chang, R.F.Howe, S. Yurchak, (Eds.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol.36, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 307.
- [21] J.Q. Chen, A. Bozzano, B. Glover, T. Fuglerud, S. Kvisle, *Catalysis Today* 106 (2005) 103-107.
- [22] P. Tian, Y. Wei, M. Ye, Z. Liu, *ACS Catalysis* 5 (2015) 1922-1938.
- [23] D. Xiang, S. Yang, Z. Mai, Y. Qian, *Computers & Chemical Engineering* 83 (2015) 176-185.
- [24] D. Xiang, S. Yang, X. Liu, Z. Mai, Y. Qian, *Chemical Engineering Journal* 240 (2014) 45-54.
- [25] D. Xiang, Y. Qian, Y. Man, S. Yang, *Applied Energy* 113 (2014) 639-647.
- [26] Y. Man, S. Yang, D. Xiang, X. Li, Y. Qian, *Journal of Cleaner Production* 71 (2014) 59-66.
- [27] A.M. Rouhi, *Chemical & Engineering News* 93 (2015) 30-31.
- [28] B.V. Vora, T.L. Marker, P.T. Barger, H.R.Nilsen, S.Kvisle, T.Fuglerud, *Studies in Surface Science and Catalysis* 107 (1997) 87.
- [29] S.N. Khadzhiev, M.V. Magomedova, E.G. Peresyphkina, *Petroleum Chemistry* 55 (2015) 503-521.
- [30] X. Li, Q. Sun, Y. Li, N. Wang, J. Lu, J. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 24935-24940.
- [31] U. Olsbye, S. Svelle, K.P. Lillerud, Z.H. Wei, Y.Y. Chen, J.F. Li, J.G. Wang, W.B. Fan, *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 7155-7176.
- [32] C.D. Chang, *Catalysis Reviews* 25 (1983) 1-118.
- [33] G.A. Olah, *Pure and Applied Chemistry* 53 (1981) 201-207.
- [34] G.A. Olah, H. Doggweiler, J.D. Felberg, S. Frohlich, M.J. Grdina, R. Karpeles, T. Keumi, S.-i. Inaba, W.M. Ip, K. Lammertsma, G. Salem, D. Tabor, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 2143-2149.
- [35] P.B. Venuto, P.S. Landis, *Organic Catalysis over Crystalline Aluminosilicates*, en: H.P. D.D. Eley, B.W. Paul, (Eds.), *Advances in Catalysis*, Academic Press, 1968, pp. 259-371.
- [36] G.A. Olah, G. Klopman, R.H. Schlosberg, *Journal of the American Chemical Society* 91 (1969) 3261-3268.
- [37] C.D. Chang, S.D. Hellring, J.A. Pearson, *Journal of Catalysis* 115 (1989) 282-285.

- [38] W. Song, D.M. Marcus, H. Fu, J.O. Ehresmann, J.F. Haw, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 3844-3845.
- [39] N.Y. Chen, W.J. Reagan, *Journal of Catalysis* 59 (1979) 123-129.
- [40] R.M. Dessau, R.B. LaPierre, *Journal of Catalysis* 78 (1982) 136-141.
- [41] R.M. Dessau, *Journal of Catalysis* 99 (1986) 111-116.
- [42] P.L. Benito, A.T. Aguayo, A.G. Gayubo, J. Bilbao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 35 (1996) 2177-2182.
- [43] B.E. Langner, *Applied Catalysis* 2 (1982) 289-302.
- [44] T. Mole, G. Bett, D. Seddon, *Journal of Catalysis* 84 (1983) 435-445.
- [45] T. Mole, J.A. Whiteside, D. Seddon, *Journal of Catalysis* 82 (1983) 261-266.
- [46] I.M. Dahl, S. Kolboe, *Journal of Catalysis* 149 (1994) 458-464.
- [47] I.M. Dahl, S. Kolboe, *Journal of Catalysis* 161 (1996) 304-309.
- [48] B. Arstad, S. Kolboe, *Catalysis Letters* 71 (2001) 209-212.
- [49] B. Arstad, S. Kolboe, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 8137-8138.
- [50] W. Song, J.F. Haw, J.B. Nicholas, C.S. Heneghan, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 10726-10727.
- [51] R.F. Sullivan, C.J. Egan, G.E. Langlois, R.P. Sieg, *Journal of the American Chemical Society* 83 (1961) 1156-1160.
- [52] A. Sassi, M.A. Wildman, H.J. Ahn, P. Prasad, J.B. Nicholas, J.F. Haw, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 2294-2303.
- [53] A. Sassi, M.A. Wildman, J.F. Haw, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 8768-8773.
- [54] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 195-207.
- [55] S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, M. Bjørgen, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 14770-14771.
- [56] S. Teketel, U. Olsbye, K.-P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *Microporous and Mesoporous Materials* 136 (2010) 33-41.
- [57] S. Teketel, S. Svelle, K.-P. Lillerud, U. Olsbye, *ChemCatChem* 1 (2009) 78-81.
- [58] M. Guisnet, P. Magnoux, *Applied Catalysis* 54 (1989) 1-27.
- [59] M. Guisnet, P. Magnoux, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 83-96.
- [60] M. Guisnet, L. Costa, F.R. Ribeiro, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 305 (2009) 69-83.
- [61] G. Seo, J.-H. Kim, H.-G. Jang, *Catalysis Surveys from Asia* 17 (2013) 103-118.
- [62] S. Müller, Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* 325 (2015) 48-59.
- [63] H. Park, Y.S. Yun, T.Y. Kim, K.R. Lee, J. Baek, J. Yi, *Applied Catalysis B: Environmental* 176-177 (2015) 1-10.
- [64] S. Tamm, *Topics in Catalysis* 58 (2015) 833-842.
- [65] H. Schulz, *Catalysis Today* 154 (2010) 183-194.
- [66] T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, *Journal of Catalysis* 308 (2013) 122-130.

- [67] F.L. Bleken, T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 190-198.
- [68] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 239-250.
- [69] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 30-44.
- [70] A.G. Gayubo, A.T. Aguayo, A. Alonso, A. Atutxa, J. Bilbao, *Catalysis Today* 106 (2005) 112-117.
- [71] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 239-250.
- [72] M. Guisnet, P. Magnoux, *Catalysis Today* 36 (1997) 477-483.
- [73] M.A. Djieugoue, A.M. Prakash, L. Kevan, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 6452-6461.
- [74] T.V.W. Janssens, *Journal of Catalysis* 264 (2009) 130-137.
- [75] G. Qi, Z. Xie, W. Yang, S. Zhong, H. Liu, C. Zhang, Q. Chen, *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 437-441.
- [76] B.P.C. Hereijgers, F. Bleken, M.H. Nilsen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, M. Bjørgen, B.M. Weckhuysen, U. Olsbye, *Journal of Catalysis* 264 (2009) 77-87.
- [77] W. Song, H. Fu, J.F. Haw, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 4749-4754.
- [78] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 191-203.
- [79] T.-Y. Park, G.F. Froment, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001) 4172-4186.
- [80] C. Colella, A.F. Gualtieri, *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 213-221.
- [81] E.M. Flanigen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier Amsterdam, 2001.
- [82] W. Loewenstein, *American Mineralogist* 39 (1954) 92-96.
- [83] S.C. Deville, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences* 54 (1862) 324.
- [84] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [85] R.M. Barrer, P.J. Denny, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1961) 971-982.
- [86] L.B. McCusker, C. Baerlocher, *Studies in Surface Science and Catalysis* 137 (2001) 37-67.
- [87] S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society* 104 (1982) 1146-1147.
- [88] J.M. Bennett, W.J. Dytrych, J.J. Pluth, J.W. Richardson, J.V. Smith, *Zeolites* 6 (1986) 349-360.
- [89] B.M. Lok, C.A. Messina, R.L. Patton, R.T. Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 6092-6093.
- [90] C.A.M. B.M.Lok, R.L.Patton, R.T.Gajek, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, US Patent 4440871, 1984.

- [91] B.M.L. C.A. Messina, E.M. Flanigen, US Patent 4544143, 1985.
- [92] E.M.F. Stephen T. Wilson, US Patent 4567029, 1986.
- [93] J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Studies in Surface Science and Catalysis* 85 (1994) 635-685.
- [94] B.M. Weckhuysen, R.R. Rao, J. A. Martens, R.A. Schoonheydt, *European Journal of Inorganic Chemistry* 1999 (1999) 565-577.
- [95] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Perez-Pariente, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995) 731-732.
- [96] J. García-Martínez, J. Pérez-Pariente, *Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones*, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 2003.
- [97] J.A. Martens, P.J. Grobet, P.A. Jacobs, *Journal of Catalysis* 126 (1990) 299-305.
- [98] J. Chen, P.A. Wright, J.M. Thomas, S. Natarajan, L. Marchese, S.M. Bradley, G. Sankar, C.R.A. Catlow, P.L. Gai-Boyes, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10216-10224.
- [99] M. Zokaie, U. Olsbye, K.P. Lillerud, O. Swang, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 7255-7259.
- [100] D.M. Marcus, W. Song, L.L. Ng, J.F. Haw, *Langmuir* 18 (2002) 8386-8391.
- [101] S. Bordiga, L. Regli, D. Cocina, C. Lamberti, M. Bjørgen, K.P. Lillerud, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 2779-2784.
- [102] R. Shah, J. D. Gale, M. C. Payne, *Chemical Communications* (1997) 131-132.
- [103] C.S. Cundy, P.A. Cox, *Microporous and Mesoporous Materials* 82 (2005) 1-78.
- [104] K.E. Hamilton, E.N. Coker, A. Sacco Jr, A.G. Dixon, R.W. Thompson, *Zeolites* 13 (1993) 645-653.
- [105] T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, R.W. Thompson, *Zeolites* 14 (1994) 162-168.
- [106] X. Bu, P. Feng, G.D. Stucky, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1505-1507.
- [107] M.E. Davis, R.F. Lobo, *Chemistry of Materials* 4 (1992) 756-768.
- [108] K.D. Schmitt, G.J. Kennedy, *Zeolites* 14 (1994) 635-642.
- [109] S.L. Lawton, W.J. Rohrbaugh, *Science* 247 (1990) 1319.
- [110] R.P. Townsend, *Studies in Surface Science and Catalysis* 58 (1991) 359-390.
- [111] E.M. Flanigen, R.L. patton, S.T. Wilson, *Studies in Surface Science and Catalysis* 37 (1988) 13.
- [112] M. Castro, R. Garcia, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, A. Fecant, C. Mellot-Draznieks, N. Bats, *Chemical Communications* (2007) 3470-3472.
- [113] E. Aghaei, M. Haghighi, *Powder Technology* 269 (2015) 358-370.
- [114] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Applied Catalysis A: General* 472 (2014) 72-79.
- [115] T. Alvaro-Munoz, E. Sastre, C. Marquez-Alvarez, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 4330-4339.

- [116] G. Yang, Y. Wei, S. Xu, J. Chen, J. Li, Z. Liu, J. Yu, R. Xu, *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013) 8214-8222.
- [117] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* 215 (2013) 208-215.
- [118] S. Esposito, B. Bonelli, M. Armandi, E. Garrone, G. Saracco, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 10774-10780.
- [119] A. Jamil, O. Jamil, M. Muraza, A. Yoshioka, Z. Al Amer, T. Yamani, Yokoi, *Industrial & engineering chemistry research* 53 (2014) 141205155236003-141205155219505.
- [120] H.-G. Jang, H.-K. Min, J.K. Lee, S.B. Hong, G. Seo, *Applied Catalysis A: General* 437-438 (2012) 120-130.
- [121] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* 179 (2012) 27-34.
- [122] Q. Sun, N. Wang, G. Guo, J. Yu, *Chemical Communications* 51 (2015) 16397-16400.
- [123] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 882-895.
- [124] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 306-314.
- [125] Y. Wei, D. Zhang, L. Xu, F. Chang, Y. He, S. Meng, B.-l. Su, Z. Liu, *Catalysis Today* 131 (2008) 262-269.
- [126] S. Ashtekar, A.M. Prakash, D.K. Chakrabarty, S.V.V. Chilukuri, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 92 (1996) 2481-2486.
- [127] D.E. Akporiaye, A. Andersen, I.M. Dahl, H.B. Mostad, R. Wendelbo, *The Journal of Physical Chemistry* 99 (1995) 14142-14148.
- [128] Y.S. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, *Chemical Reviews* 106 (2006) 896-910.
- [129] C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 7116-7117.
- [130] Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10974-10976.
- [131] A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous and Mesoporous Materials* 65 (2003) 59-75.
- [132] I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chemistry of Materials* 13 (2001) 4416-4418.
- [133] C.H. Christensen, I. Schmidt, A. Carlsson, K. Johannsen, K. Herbst, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 8098-8102.
- [134] X. Wei, P.G. Smirniotis, *Microporous and Mesoporous Materials* 89 (2006) 170-178.
- [135] M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen, *Chemistry of Materials* 19 (2007) 2915-2917.
- [136] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4380-4382.
- [137] H.V. Fajardo, A.O. Martins, R.M. de Almeida, L.K. Noda, L.F.D. Probst, N.L.V. Carreño, A. Valentini, *Materials Letters* 59 (2005) 3963-3967.

- [138] V. Puchol, J. El Haskouri, J. Latorre, C. Guillem, A. Beltran, D. Beltran, P. Amoros, *Chemical Communications* (2009) 2694-2696.
- [139] L. Juárez-Hernández, J. Pérez-Pariente, J. Aguilar-Pliego, V. Música-Álvarez, M. Gutiérrez-Arzaluz, M.S. Grande, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Journal of Porous Materials* 22 (2015) 269-281.

CAPÍTULO 2

Objetivos

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto en el Capítulo 1, el objetivo general de la Tesis Doctoral es la preparación y caracterización de distintos materiales SAPO con propiedades fisicoquímicas controladas para su estudio como catalizadores en el proceso MTO. Tal y como se ha indicado anteriormente, se han seleccionado materiales estructuralmente similares al SAPO-34, pero con algunas diferencias que podrían ser clave en sus prestaciones como catalizadores.

Concretamente, el estudio que se ha llevado a cabo trata de abordar dos cuestiones:

- Por una parte se trata de conocer la influencia de las diferencias topológicas de la estructura porosa en la actividad, selectividad y tiempo de vida de los catalizadores. Principalmente, resulta de interés conocer las variaciones que tienen lugar en la selectividad a los distintos productos de reacción cuando se emplean catalizadores que poseen cavidades de diferentes dimensiones conectadas por aperturas también de distinto tamaño, y si puede dirigirse la selectividad hacia la obtención de algunos productos concretos variando el catalizador empleado. Además, se plantea encontrar el origen de las diferencias de comportamiento en relación con las diferencias topológicas. En este sentido, se han empleado los silicoaluminofosfatos SAPO-35, SAPO-56, STA-7 y SAPO-42 (tipos estructurales **LEV**, **AFX**, **SAV** y **LTA**) preparados con propiedades fisicoquímicas similares, para poder estudiar aisladamente la influencia de la topología en la selectividad a los distintos productos y los tiempos de vida. Para ello se ha planteado conocer la evolución temporal de los hidrocarburos retenidos en el interior de los catalizadores, de manera que en combinación con la distribución de productos obtenida en la corriente gaseosa de salida del reactor para cada tiempo, se pueda comprender mejor el origen real de cada una de las especies formadas, así como la causa de la desactivación en cada caso.
- Por otra parte, dado que el principal inconveniente de los catalizadores de tipo SAPO en la reacción MTO es la rápida desactivación que sufren, se establece como objetivo el estudio de la influencia del empleo de distintas estrategias de síntesis en las propiedades fisicoquímicas de los materiales con el fin de llegar a materiales con propiedades tales que los hagan más resistentes a la desactivación. Así, se han variado diversos parámetros de la síntesis tratando de mejorar la accesibilidad a los centros activos y controlar la acidez para lograr catalizadores más estables en el proceso.

CAPÍTULO 3

Procedimiento experimental

CAPÍTULO 3

ÍNDICE:

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS.....	63
3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO.....	63
3.2.1. PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS	64
3.2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35	65
3.2.2.1. <i>Síntesis convencional</i>	65
3.2.2.2. <i>Síntesis empleando isopropóxido de aluminio y lúdox</i>	66
3.2.2.3. <i>Síntesis con tricloruro de aluminio</i>	66
3.2.2.4. <i>Síntesis de SAPO-35 con aditivos</i>	68
3.2.2.5. <i>Síntesis de los materiales SAPO-35 dopados con Co(II)</i>	69
3.2.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-56	70
3.2.4. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES STA-7	70
3.2.5. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-42	71
3.3. CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	72
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS	74
3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (DRX).....	74
3.4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	76
3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	76
3.4.4. ANÁLISIS QUÍMICO.....	77
3.4.5. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO.....	78
3.4.6. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	80
3.4.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	81
3.4.8. TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE AMONÍACO (TPD).....	82
3.4.9. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR) UTILIZANDO ACETONITRILLO COMO MOLÉCULA Sonda.....	83
3.5. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO).....	85
3.5.1. EQUIPOS DE REACCIÓN EMPLEADOS	85
3.5.1.1. <i>Equipo Microactivity Reference</i>	85
3.5.1.2. <i>Equipo SARA-2 Topsøe</i>	87

3.5.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN	89
3.5.2.1. Sistema de análisis empleado en los ensayos llevados a cabo con el equipo <i>Microactivity Reference</i>	89
3.5.2.2. Sistema de análisis empleado en los ensayos catalíticos llevados a cabo en el <i>equipo SARA-2 Topsøe</i>	90
3.5.3. CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y LA SELECTIVIDAD	91
3.5.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COQUE FORMADO	91
3.5.5. DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN ESTÁNDAR Y RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	93
3.5.5.1. Reacción estándar en el equipo <i>Microactivity Reference PID Eng&Tech</i>	93
3.5.5.2. Reacción estándar en el equipo <i>SARA-2 Topsøe</i>	95
3.6. BIBLIOGRAFÍA.....	97

3.1. REACTIVOS EMPLEADOS

En esta primera sección se indican los reactivos químicos que han sido empleados en el desarrollo cada parte del trabajo de investigación.

- Ácido fluorhídrico (SIGMA ALDRICH, 48%)
- Ácido nítrico (PANREAC, 65%)
- Ácido ortofosfórico (RIEDEL DE HÄEN, 85%)
- Agua desionizada H₂O milli-Q (millipore®)
- Cyclam (1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano SIGMA ALDRICH, 98%)
- Dietanolamina (ALFA, 98%)
- Etanol absoluto (PANREAC, 99.5%)
- Glucosa (PANREAC, Purísima)
- Glucosamina (SIGMA ALDRICH, 99%)
- Hexametenimina (SIGMA ALDRICH, 99%)
- Hidróxido de aluminio hidratado (SIGMA ALDRICH, 99%)
- Hidróxido de tetraetilamonio (SIGMA ALDRICH, 35%)
- Hidróxido de tetrametilamonio (SIGMA ALDRICH, 25%)
- Isopropóxido de aluminio (ALFA AESAR, 98%)
- Negro de carbón BP 2000 de 12nm de tamaño medio de partícula (CABOT Corporation)
- Nitrato de cobalto hexahidratado (SIGMA ALDRICH)
- Pseudoboehmita (PURAL SB-1, SASOL, 77.9%)
- Quitosano, quitina desacetilada al 75-85% (SIGMA ALDRICH)
- Sílice coloidal Lúdox SM-30 (SIGMA ALDRICH, 30%)
- Sílice pirogénica Aerosil (DEGUSSA, 100%)
- Tetrametil-1,6-hexanodiamina (SIGMA ALDRICH, 99%)
- Tricloruro de aluminio (SIGMA ALDRICH, 99%)

3.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO

En este apartado se describen los procedimientos generales que se han seguido para la preparación de los materiales zeolíticos obtenidos durante la tesis.

3.2.1. PROCEDIMIENTO GENERAL DE SÍNTESIS

Los materiales zeolíticos preparados en la tesis se obtienen por síntesis hidrotermal a partir de geles de composición variable. En todos los casos los geles se prepararon a temperatura ambiente empleando una varilla agitadora conectada a un rotor para mantener la mezcla de síntesis bajo una agitación constante y efectiva, de manera que se obtengan geles homogéneos. Para la preparación de los geles se utilizó un bote de polietileno con un agujero en la tapa por el que se introdujo la varilla agitadora acoplada al rotor. Los geles se preparan combinando las fuentes de los distintos elementos que formarán la estructura del material zeolítico y los agentes directores de estructura en un determinado orden dependiendo del tipo de material que se prepare. Una vez obtenido un gel totalmente uniforme se transfiere a autoclaves. El tipo de autoclave empleado dependerá del tipo de calefacción empleada para la síntesis hidrotermal.

- **Síntesis en estufa**

En caso de que los geles se sometan a tratamiento hidrotermal en una estufa convencional, se emplean autoclaves de acero inoxidable con funda de teflón de 40cm³ de capacidad. Una vez cerrados, se mantienen en el interior de la estufa a la temperatura requerida para la síntesis durante el tiempo necesario. Las estufas empleadas permiten la posibilidad de mantener los autoclaves en estático o con rotación durante la cristalización.

- **Síntesis en horno de microondas**

En estas síntesis se emplea un horno de microondas ETHOS One de Milestone. En este caso se utilizan los autoclaves propios de dicho equipo: autoclaves de teflón de 100cm³ que se introducen en carcasas cerámicas. En caso de que se introduzcan varios autoclaves en el horno de microondas es necesario equilibrarlos, de manera que todos contengan la misma masa de gel y así se eviten problemas de reproducibilidad.

Tras el tratamiento hidrotermal los sólidos obtenidos se recogen por centrifugación o filtración y se lavan repetidas veces con agua y etanol. Finalmente se secan durante una noche a 60°C.

El procedimiento concreto de preparación de los geles de síntesis dependerá del material preparado de entre los distintos silicoaluminofosfatos que se sintetizan en la tesis (**LEV, AFX, SAV, LTA**). Dichos catalizadores se preparan siguiendo la metodología convencional propuesta, pero existen ciertas diferencias en sus

procedimientos de síntesis. Además, en algunos casos se aplican variaciones con la intención de obtener materiales con propiedades fisicoquímicas modificadas con el fin de mejorar el comportamiento catalítico de estos materiales en el proceso MTO

3.2.2. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35

El SAPO-35 ha sido preparado empleado varias estrategias de síntesis que se describirán a continuación. En todos los casos el procedimiento general es el mismo que se ha descrito anteriormente (preparación del gel de síntesis, cristalización hidrotermal y lavado de los cristales obtenidos), y se emplea hexametilénimina (HMI) como agente director de estructura de los materiales, pero la preparación de los geles a partir de los cuales se obtienen los materiales es ligeramente distinta dependiendo de las estrategias de síntesis que se empleen.

3.2.2.1. Síntesis convencional

En el procedimiento de síntesis convencional se emplea como fuente de silicio sílice pirogénica, ácido ortofosfórico como fuente de fósforo, y como fuente de aluminio se usa hidróxido de aluminio o pseudoboehmita. Para la preparación del gel de síntesis para el método convencional se parte de los procedimientos reportados anteriormente [1, 2] y se emplean estos procedimientos para la obtención de todos los materiales. El orden de adición de los componentes del gel es siempre el mismo: primero el aluminio, después el ácido ortofosfórico, la sílice y finalmente el agente director de estructura. A pesar de que las cantidades puedan variar ligeramente dependiendo de la composición específica de cada gel, en una típica preparación (Fig.3.1), se añaden lentamente 64g de una disolución acuosa de ácido fosfórico (30%) sobre una dispersión de 17.3g de hidróxido de aluminio en 31.4g de agua destilada. Dicha mezcla se agita durante dos horas tras las cuales se incorporan 4g de sílice conjuntamente con 21g de agua destilada adicional. Tras unos 30 minutos más de agitación se incorporan 19.6g de HMI y se mantiene en agitación hasta lograr un gel completamente uniforme (generalmente dos horas más). En el caso de las muestras preparadas con pseudoboehmita, al ser dicha fuente menos reactiva que el hidróxido de aluminio, los geles se someten a envejecimiento durante veinticuatro horas con agitación a temperatura ambiente. Tras el proceso de envejecimiento se corrige la posible evaporación de agua.

3.2.2.2. Síntesis empleando isopropóxido de aluminio y lúdox

En los materiales preparados con isopropóxido de aluminio el orden de adición de las fuentes de los elementos que forman parte de la red no se modifica con respecto al proceso de síntesis convencional (Fig.3.2). Sin embargo, toda el agua necesaria para la preparación del gel se incorpora en el primer paso conjuntamente con el isopropóxido de aluminio. Dicha mezcla se mantiene con agitación durante cuatro horas durante las cuales se mantiene destapado el vaso empleado para la preparación del gel. Durante ese tiempo tiene lugar la hidrólisis del isopropóxido de aluminio produciéndose tres moles de isopropanol por cada mol de reactivo. Antes de continuar con la preparación del gel se comprueba, por diferencia de peso, que se ha eliminado completamente por evaporación todo el isopropanol formado. Dado que las presiones de vapor de agua e isopropanol son cercanas a temperatura ambiente, se evapora una masa ligeramente superior a la masa esperada del alcohol para asegurar la completa eliminación del mismo, añadiendo finalmente la cantidad de agua necesaria para obtener el gel de composición planteada.

3.2.2.3. Síntesis con tricloruro de aluminio

En el caso de los materiales preparados con tricloruro de aluminio como de fuente de aluminio se mantiene el mismo orden de adición de los reactivos para la preparación del gel, a excepción de la fuente de aluminio y la de fósforo, que se invierten. Es decir, se añade el tricloruro de aluminio con el 33% del total de agua sobre una disolución de ácido fosfórico preparada con un 43% del agua total y no al revés (Fig.3.3). La mezcla resultante se agita, manteniendo el vaso de síntesis abierto, durante dos horas, durante las que se desprende el cloruro de hidrógeno proveniente del AlCl_3 . Una vez transcurrido ese tiempo se incorpora Aerosil con un 24% del agua total, que se emplea como fuente de silicio, y pasadas dos horas se incorpora lentamente la cantidad de agente director de estructura necesario. En este tipo de geles, debido a la importante cantidad de cloruro de hidrógeno que se forma, la cantidad de agente director de estructura se determina en función del pH de los geles. Es decir, se añade ADE hasta lograr un gel homogéneo con un pH apropiado para la obtención de materiales tipo SAPO-35 (los valores de pH están generalmente entre 6 y 7).

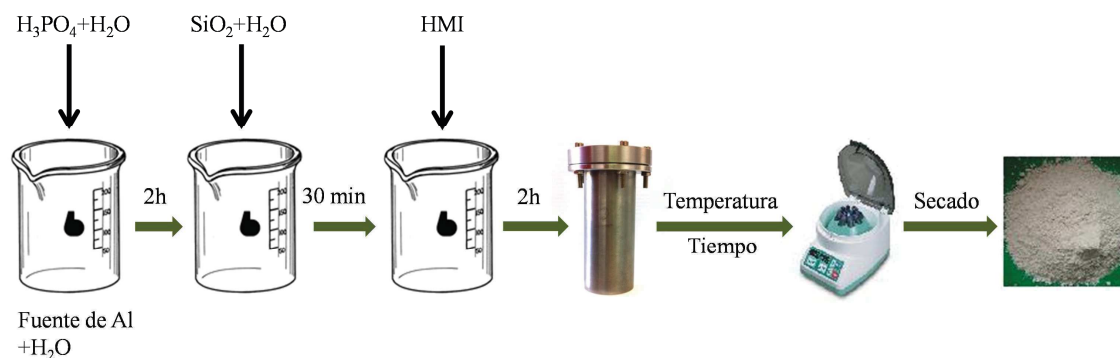


Figura 3.1. Esquema del método convencional de síntesis de un material SAPO-35

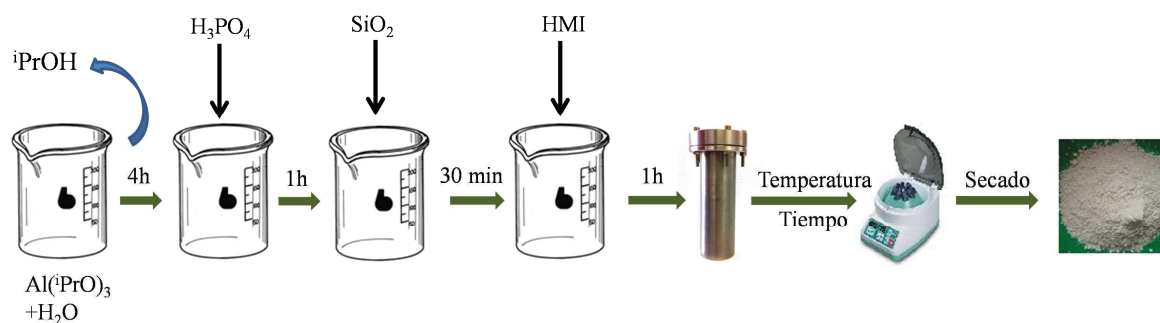


Figura 3.2. Esquema del método de síntesis de SAPO-35 empleando isopropóxido de aluminio.

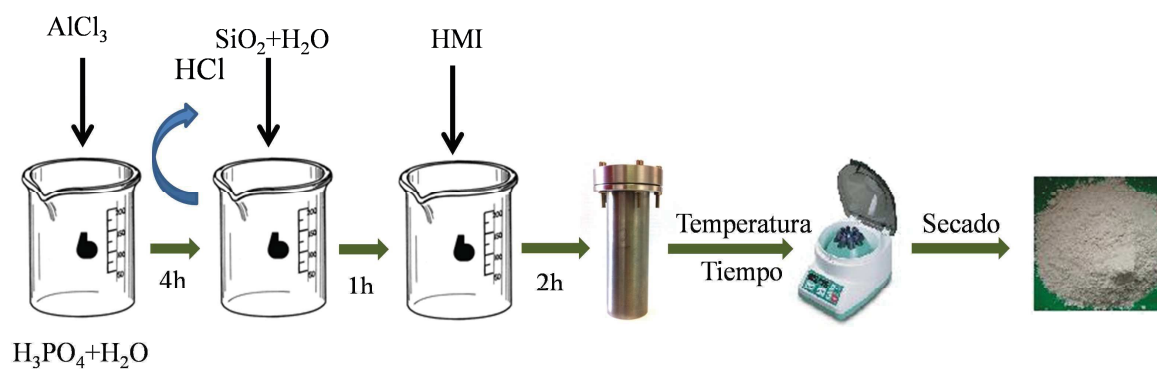


Figura 3.3. Esquema del método de síntesis de SAPO-35 empleando cloruro de aluminio.

3.2.2.4. Síntesis de SAPO-35 con aditivos

Se han empleado aditivos para la preparación de SAPO-35 con la intención de modificar o alterar sus propiedades (Capítulo 5 y Capítulo 6). Concretamente, los aditivos empleados han sido partículas nanométricas de carbón, quitosano, y azúcares: glucosa y glucosamina. En todos los casos, cuando se emplean aditivos se hace partiendo del gel convencional (considerado referencia), que es el preparado con hidróxido de aluminio y Aerosil. Exceptuando el caso del quitosano, el procedimiento que se sigue con los otros tres aditivos es similar al procedimiento convencional descrito, incorporándose al aditivo correspondiente al final del proceso de preparación del gel, antes del tratamiento hidrotérmico (Fig.3.4). Los porcentajes de agua en cada fase de la preparación del gel son los mismos que en la muestra convencional: un 43% con la fuente de fósforo, un 33% con la fuente de aluminio y un 24% con la de silicio).

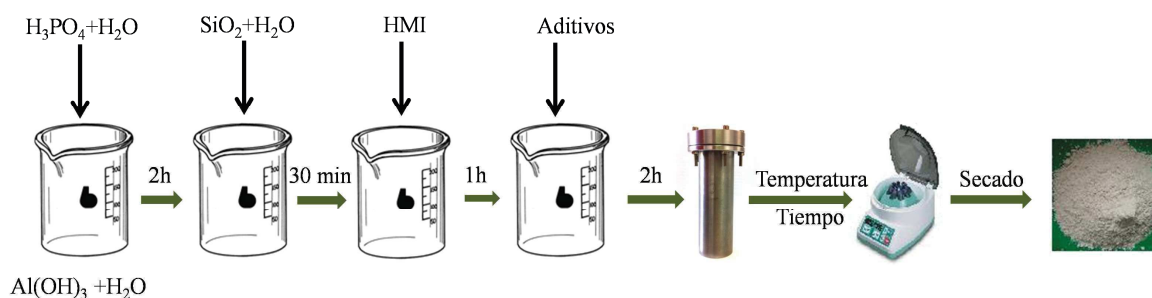


Figura 3.4. Esquema del método de síntesis de SAPO-35 preparado con carbón, glucosa o glucosamina como aditivos.

En el caso de utilizar quitosano como aditivo en la síntesis, el procedimiento a seguir cambia ligeramente dado que es necesario un medio ácido para disolver el quitosano. Así, el quitosano se incorpora al gel al principio de la preparación del mismo, añadiéndose sobre una disolución de ácido fosfórico. La mezcla se mantiene una hora con agitación para facilitar la disolución del quitosano. Posteriormente se incorporan los demás reactivos en el orden correspondiente a las síntesis convencionales, tal y como se muestra en la Figura 3.5.

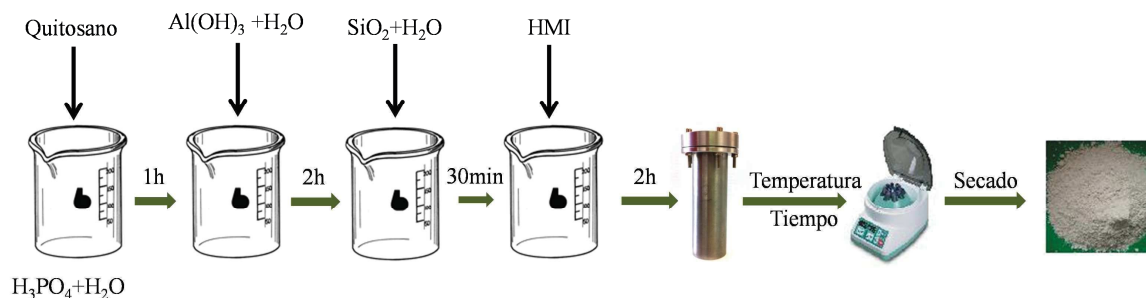


Figura 3.5. Esquema del método de síntesis de SAPO-35 preparado con quitosano.

3.2.2.5. Síntesis de los materiales SAPO-35 dopados con Co(II)

De nuevo, el procedimiento que se sigue para la preparación de los materiales CoSAPO-35 es bastante similar al procedimiento convencional. Se emplean hidróxido de aluminio y Aerosil como fuentes de aluminio y silicio, y nitrato de cobalto como fuente de cobalto. Típicamente una disolución de ácido fosfórico en agua (43% del total) se incorpora gota a gota sobre una suspensión de hidróxido de aluminio con agua (33% del agua total) y se agita durante dos horas. Posteriormente, el nitrato de cobalto se añade disuelto en el agua restante (24% del total). Entonces, después de media hora de agitación se añade al gel de síntesis la fuente de silicio (Aerosil), y tras otros treinta minutos se incorpora lentamente el agente director de estructura. Posteriormente se mantiene el gel en agitación hasta que tenga una elevada homogeneidad (Fig.3.6).

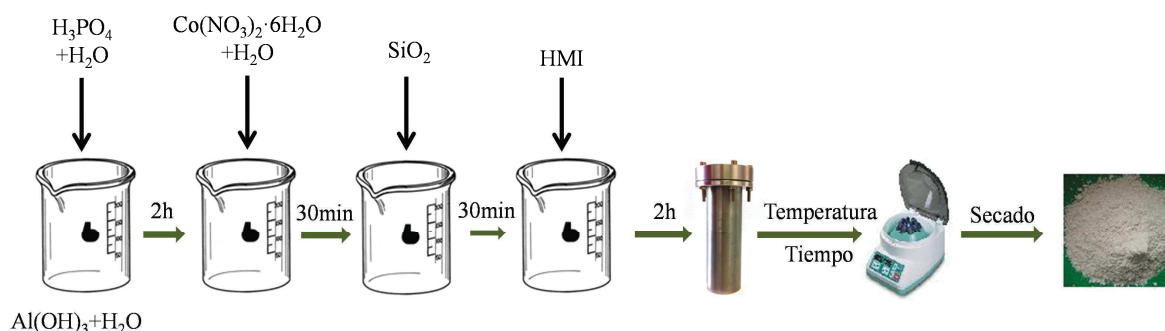


Figura 3.6. Esquema del método de síntesis de SAPO-35 preparado incorporando Co(II) como dopante.

3.2.3. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-56

Según lo reportado anteriormente [3], sólo es posible obtener SAPO-56 como fase cristalográficamente pura en un margen estrecho de condiciones de síntesis. Teniendo dicho estudio en cuenta, en esta tesis los materiales tipo SAPO-56 se preparan tomando dicho método como estándar [3]. Se empleó N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (TMHD) como agente director de estructura para la obtención del material SAPO con fase AFX. Como en los casos anteriores, las síntesis se llevan a cabo en un bote de teflón con tapa en el que se introduce una varilla de agitación conectada a un rotor. En este caso se emplean como fuentes de los elementos de la red ácido ortofosfórico, pseudoboehmita y sílice pirogénica (Aerosil). Los reactivos se combinan en el orden: agua, ácido, fuente de aluminio, fuente de silicio y agente director de estructura (Fig.3.7). La mezcla se agita durante una hora y media antes de transferir el gel a los autoclaves para su síntesis.

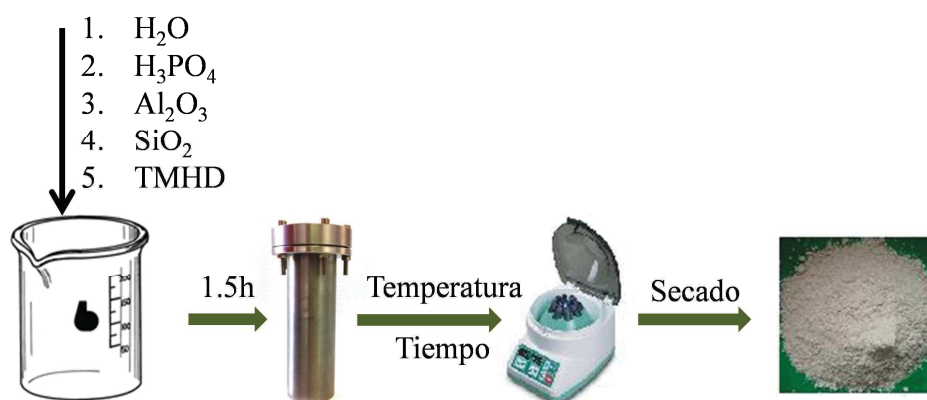


Figura 3.7. Esquema del método de síntesis de los materiales SAPO-56

3.2.4. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES STA-7

Los materiales STA-7 se prepararon siguiendo el procedimiento planteado por M. Castro y colaboradores [4], adaptándolo para obtener materiales con las propiedades fisicoquímicas deseadas en cada caso. Para la cristalización del zeotipo se empleó una mezcla de agentes directores de estructura: tetraazaciclotetradecano (Cyclam) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). De la misma manera que en el caso del SAPO-56, para la obtención de STA-7 no es necesario mantener tiempos de agitación antes de la adición de cada uno de los reactivos empleados. El orden de adición que se

sigue en este caso es: agua, ácido fosfórico, hidróxido de aluminio, sílice, Cyclam y TEAOH. Una vez incorporados todos, la mezcla se mantiene con agitación durante una hora para lograr un gel homogéneo (Fig.3.8).

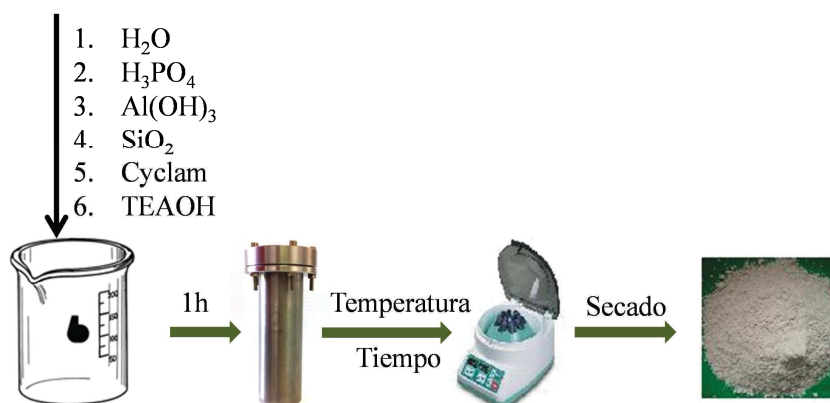


Figura 3.8. Esquema del método de síntesis de los materiales STA-7

3.2.5. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-42

El procedimiento de síntesis de los materiales SAPO-42 se adapta a partir del descrito anteriormente por L. Sierra y colaboradores [5]. En él también se emplea una combinación de agentes directores de estructura; en este caso hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y dietanolamina (DEA). Como fuentes de los elementos que forman la red cristalina se emplean pseudoboehmita, sílice pirogénica y ácido ortofosfórico. Como agente mineralizante se emplean iones fluoruro que se introducen al gel como HF. La preparación de los geles de síntesis correspondientes a estos materiales tiene lugar en dos pasos (Fig.3.9). En un primer paso, se preparan dos botes de síntesis diferentes: A y B. En el bote A se mezclan 50% del agua total, el ácido ortofosfórico, la pseudoboehmita y la sílice en el orden indicado. Por otra parte, en el bote B se incorporan el otro 50% de agua, el hidróxido de tetrametilamonio y la dietanolamina y el ácido fosfórico. Ambos se agitan independientemente durante una hora y finalmente se añade lentamente la mezcla B sobre la A y se agitan conjuntamente durante dos horas más.

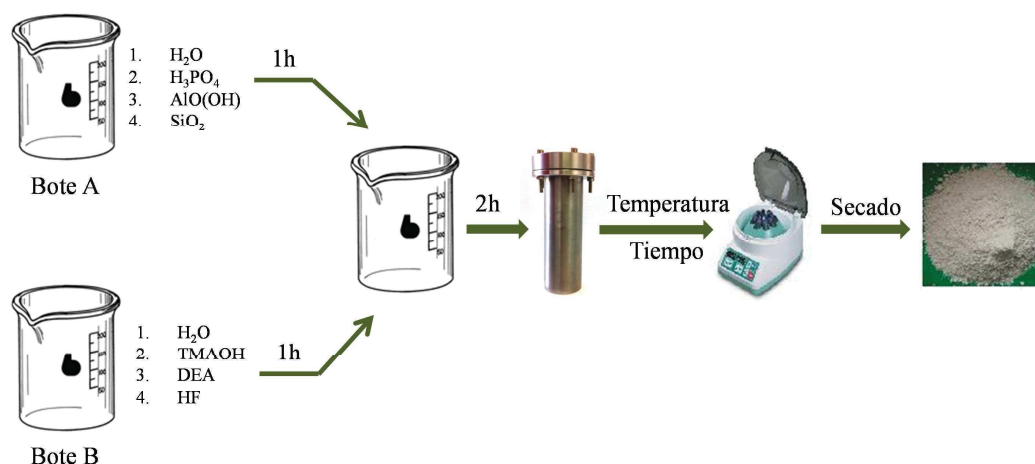


Figura 3.9. Esquema del procedimiento de síntesis de materiales de tipo SAPO-42

3.3. CALCINACIÓN DE LAS MUESTRAS

Durante la formación de los materiales porosos, éstos encapsulan en su interior los compuestos orgánicos directores de estructura que los estabilizan y favorecen su formación. Antes de caracterizar los materiales zeolíticos preparados en esta tesis y usarlos en reacción es necesario eliminar estos compuestos. Así, el interior de los poros queda vacío y disponible para albergar otras moléculas. Dado que los agentes directores de estructura en la síntesis de materiales zeolíticos también poseen un efecto compensador de carga, la eliminación del ADE dará lugar a la formación de los centros ácidos del material. Para eliminar los agentes directores de estructura, los materiales porosos se someten a calcinación, de manera que se elimine el ADE manteniéndose el material inorgánico poroso intacto.

La calcinación de los materiales porosos se llevó a cabo en un reactor tubular vertical de vidrio. El reactor se introduce en un horno vertical con control de temperatura. Para que dicho control sea riguroso, se emplea un termopar que se coloca en el lecho de catalizador cubierto con una funda de vidrio, de manera que el material zeolítico y el metal del termopar no estén en contacto directo. De manera general, para la calcinación se emplean flujos de nitrógeno y aire, y de ambos se fija un caudal de 100ml/min. En un primer paso las muestras se someten a un calentamiento hasta 550°C con una rampa de 3°C/min y bajo flujo de nitrógeno. Una vez alcanzada dicha temperatura, se mantiene el flujo de nitrógeno durante una hora más, tras la cual se cambia a flujo de aire y se mantiene el sistema en esas condiciones durante 6 horas

más (Fig.3.10). La completa eliminación de los agentes directores de estructura del interior de los materiales se verifica por análisis termogravimétrico.

En algunas muestras en concreto fue necesario modificar ligeramente el procedimiento de calcinación seguido para la total eliminación de los agentes directores de estructura o los aditivos empleados. Particularmente fue necesaria la modificación del procedimiento para la calcinación de los materiales SAPO-35 preparados empleando aditivos de síntesis (muestras de los Capítulos 5 y 6) y para los materiales SAPO-42 cuya síntesis se describe en el Capítulo 8. En el primer caso fue suficiente con alargar el tratamiento térmico (Fig.3.11); sin embargo en el caso de los materiales SAPO-42 se combinó un tratamiento de calcinación convencional (Fig.3.10) con una segunda calcinación a 610°C en una mufla en atmósfera de aire. Dicha calcinación dura un total de 10 horas y tiene una rampa de 2°C/min.

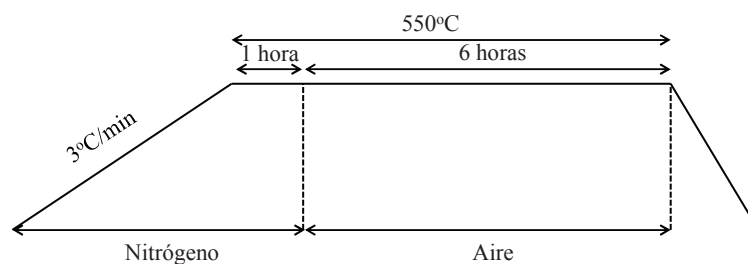
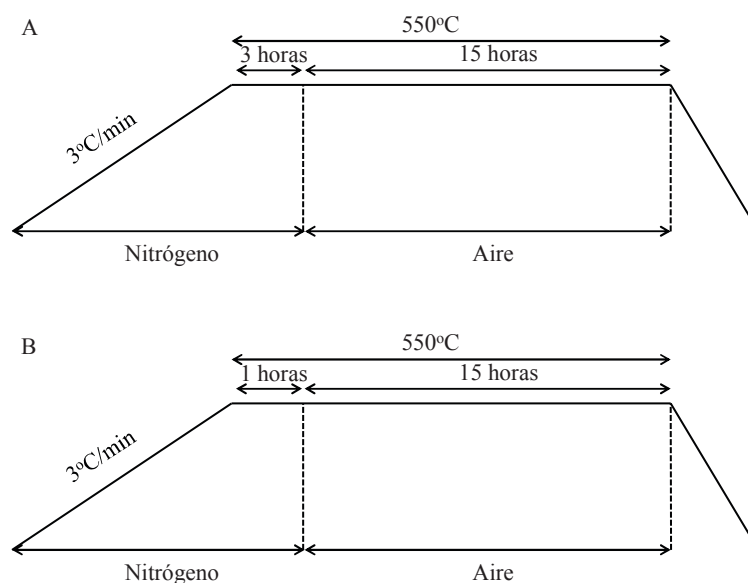


Figura 3.10. Esquema del programa de calcinación convencional.



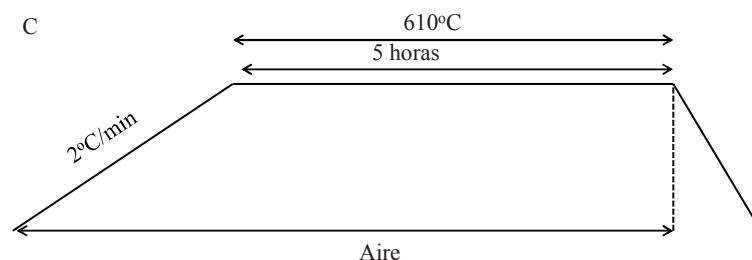


Figura 3.11. Esquema del programa de calcinación de las muestras con aditivos y de los materiales SAPO-42. **A:** Programa para muestras con carbón y quitosano. **B:** Programa para muestras con glucosa y glucosamina. **C:** Segundo programa de calcinación al que se somete el SAPO-42.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS

Los sólidos orgánicos microporosos obtenidos fueron caracterizados empleando diversas técnicas para conocer sus propiedades fisicoquímicas. El estudio completo de las propiedades de los materiales será clave a la hora de comprender su comportamiento catalítico en el proceso MTO.

3.4.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN POLVO (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta esencial para la caracterización de zeolitas. Dado que cada material zeolítico presenta un patrón de difracción de rayos X único y característico, esta técnica permite la identificación de las distintas fases cristalinas que puedan estar presentes en una muestra.

El método experimental de difracción de rayos X de polvo policristalino es adecuado para muestras que contienen una gran cantidad de pequeños cristales que adoptan aleatoriamente todas las orientaciones posibles. Este es el caso de los materiales silicoaluminofosfato preparados a lo largo de la tesis. En el difractograma que se obtiene, se recogen los datos de intensidad en función del ángulo de difracción en forma de picos. Así, los parámetros más importantes a tener en cuenta a la hora de analizar un difractograma son la posición de los picos y la intensidad de los mismos. En general, el método de difracción de rayos X de polvo policristalino proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la estructura de los compuestos presentes en el sólido [6].

En este trabajo, se ha usado la técnica para identificar la fase cristalina de cada una de las muestras sintetizadas y determinar su pureza y su grado de cristalinidad. Para identificar las fases se compararon los patrones de difracción de las muestras obtenidas experimentalmente con los patrones característicos de las fases cristalinas esperadas, obtenidos de la base de datos de la *International Zeolite Association* (IZA) [7].

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas se registraron en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro, empleando la radiación $K\alpha$ del cobre ($\lambda=1.54\text{\AA}$) en el intervalo de ángulos entre 4 y 40°. Para los análisis se usó un tamaño de paso de 0.2°/min y un tiempo de acumulación de 50 segundos por paso, con rendija variable. Para el análisis es necesario contar con una muestra homogénea formada por pequeños cristales. Generalmente no se requiere un tratamiento específico de la muestra antes de someterla al análisis.

En la figura 3.12 se presentan los patrones teóricos de difracción de los distintos materiales sintetizados o empleados en esta Tesis.

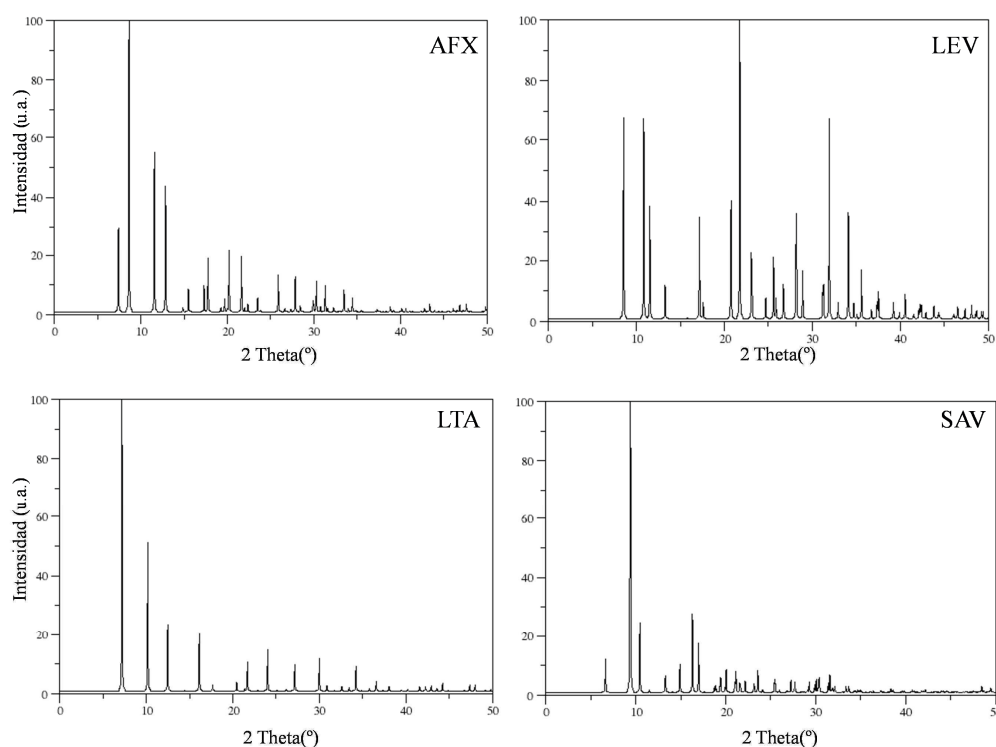


Figura 3.12. Patrones teóricos de difracción de los materiales sintetizados en la tesis [7]. Se indican los códigos de estructura correspondientes a los diferentes materiales (AFX: SAPO-56, LEV: SAPO-35, LTA: SAPO-42, SAV: STA-7)

3.4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

En un análisis termogravimétrico (ATG) se registra de manera continua la masa de una muestra en función de la temperatura, manteniendo una atmósfera controlada. El perfil de la variación de masa frente a la temperatura proporciona información sobre la estabilidad térmica o la composición del material que se esté analizando y de la proporción del material que es alterable por la variación de la temperatura [8]. En los materiales zeolíticos, los análisis termogravimétricos pueden resultar de gran interés dado que aportan información sobre la desorción, descomposición y combustión del agente director de estructura empleado. Puede determinarse la cantidad de ADE ocluida y cuán fuertemente retenido está o su empaquetamiento, es decir, el número de moléculas de ADE ocluidas por celda unidad. Además, a partir de la derivada del termograma se puede conocer a qué temperatura se produce una pérdida de peso a mayor velocidad. Así, resulta más sencillo identificar y separar las distintas pérdidas registradas. El patrón según el cual se elimina el ADE es característico de cada muestra. Además, se emplea también el análisis termogravimétrico para verificar la correcta eliminación del agente director de estructura en las muestras después de la calcinación.

Los experimentos de ATG se han llevado a cabo en una termobalanza Perkin Elmer TGA7. Las muestras (5-15mg) se calentaron en el rango de temperaturas entre 30 y 900°C con una rampa de calentamiento de 20°C/min bajo un flujo de aire de 40ml/min. Para llevar a cabo los análisis de ATG las muestras de SAPO deben ser homogéneas, de manera que se tenga una información representativa, y estar apropiadamente molidas.

3.4.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones para producir imágenes ampliadas con mayor resolución que la microscopía óptica. Esta técnica se basa en la interacción que tiene lugar cuando un haz de electrones de alta energía incide sobre una muestra [9]. En un microscopio electrónico de barrido, el haz de electrones de alta energía es barrido a lo largo de la muestra, mientras el detector cuenta los electrones secundarios o retrodispersados en cada punto concreto de la superficie de la muestra.

La microscopía electrónica de barrido se emplea para la caracterización de los silicoaluminofosfatos sintetizados en la tesis debido a su gran utilidad a la hora de determinar la distribución de tamaño cristalino de las muestras de silicoaluminofosfatos y su morfología.

En esta Tesis se ha empleado un microscopio Hitachi TM-1000 operando a 15 kV y un microscopio FEI NanoSEM 230 operando a 5 kV. Para el empleo de esta técnica la preparación de las muestras es relativamente sencilla. La muestra se adhiere sobre un soporte metálico empleando una cinta adhesiva conductora de doble cara. Las imágenes se obtuvieron utilizando un detector de electrones retrodispersados, por lo que, aunque las muestras zeolíticas estudiadas en esta tesis son aislantes, no fue necesario recurrir a ningún tipo de recubrimiento superficial con un agente conductor como carbón u oro.

3.4.4. ANÁLISIS QUÍMICO

La composición química de las muestras se determinó por espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Es una técnica de análisis elemental capaz de detectar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones entre el porcentaje y las partes por millón (ppm), pudiéndose alcanzar en algunos casos las partes por billón (ppb). Esta técnica se basa en la excitación de los átomos de una disolución que es nebulizada en un plasma de alta temperatura. Los átomos excitados vuelven a su estado fundamental emitiendo fotones a una longitud de onda característica de cada átomo, lo cual permite su identificación. La intensidad de dicha emisión es proporcional a la concentración del átomo en concreto en la muestra. De ese modo se obtiene información cualitativa y cuantitativa de la muestra [10].

En esta Tesis, se ha empleado la técnica de ICP-OES para determinar la composición química de los materiales zeolíticos después de su calcinación. Las muestras se analizaron en un espectrómetro de emisión atómica Perkin-Elmer Optima 3300DV. Antes de proceder a la medida es necesario un tratamiento previo de los materiales. Una vez eliminada el agua adsorbida, las muestras se disgregan por un tratamiento de fusión alcalina para lo cual se emplea una mezcla fundente de metaborato de litio y tetraborato de litio (relación de peso 1:1). El fundido se recoge en una disolución de ácido nítrico al 10%. La disolución se introduce al espectrómetro en forma de aerosol mediante un sistema de nebulización. La disgregación de las

muestras se llevó a cabo en un equipo de fusión automático Claisse, modelo Fluxy-30. Las muestras que contenían cobalto se disgregaron empleando mezclas ácidas en un equipo de microondas de alta presión Anton Paar Multiwave 3000.

3.4.5. ADSORCIÓN-DESORCIÓN DE NITRÓGENO

La capacidad de adsorción y propiedades texturales de los materiales preparados en esta tesis después de su calcinación se estudiaron por adsorción-desorción de nitrógeno. Tanto la superficie específica como el volumen de poro son factores cruciales con una marcada relevancia en el comportamiento de los materiales zeolíticos como catalizadores. Mientras que la forma y el tamaño de los poros son propios de cada topología y marcarán la selectividad de forma en el proceso, la superficie específica y el volumen (tanto microporoso como externo) controlarán en gran medida la accesibilidad a los centros activos de los materiales.

La IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) reconoce distintos tipos de isothermas de adsorción de nitrógeno. Las isothermas experimentales generalmente pueden clasificarse según los modelos propuestos por la IUPAC [11]. Según el informe de la IUPAC de 1985 las isothermas podían clasificarse en seis tipos diferentes [12], pero en los últimos años se ha refinado la clasificación original incluyéndose subtipos [11].

A partir de las isothermas de fisisorción de nitrógeno puede calcularse la superficie específica de los materiales así como el volumen de poro. Para la determinación de la superficie específica se empleó el método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) [13, 14]. En la ecuación BET se asume que la superficie es uniforme y no porosa y que las moléculas del gas que se emplea para la isoterma se adsorben sucesivamente en capas, sin considerar las interacciones laterales entre ellas. Para cumplir la segunda premisa, la ecuación se ha aplicado a presiones relativas (P/P_0) bajas (entre 0.05 y 0.12). Además, al ser los materiales zeolíticos de tipo microporoso, la primera premisa no se cumple, y los datos obtenidos son solamente orientativos, pero permiten realizar comparaciones entre los materiales estudiados. La ecuación BET que se ha empleado es:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{P}{P_0}$$

donde V es el volumen de gas adsorbido por gramo de adsorbente a la presión P , V_m es el volumen adsorbido para completar una monocapa y c es la constante relacionada con los calores de adsorción y de liquefacción del adsorbato. Al representar gráficamente los datos experimentales de adsorción $P/V(P_0-P)$ frente a P/P_0 , se puede obtener el valor del volumen de gas necesario para completar una monocapa y también el valor de la constante c . Para calcular la superficie específica hay que conocer A_m , el área que ocupa cada molécula sobre la superficie del material (en el caso del nitrógeno a -196°C es $16.4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$). Así, teniendo en cuenta el número de Avogadro (N_A) y el volumen de una molécula de nitrógeno en condiciones normales (M), la superficie específica puede calcularse como:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

El volumen de microporo también puede calcularse a partir de los datos de fisisorción de nitrógeno, empleando para ello el método de la curva t-plot desarrollado por Boer y colaboradores [15], que consiste en representar el volumen de nitrógeno adsorbido frente al espesor de la capa adsorbida en una superficie específica a un determinado valor de presión relativa. El parámetro t se calcula a cada presión relativa según la ecuación de Harkins-Jura [16]:

$$t(\text{\AA}) = [13.99 / (0.034 - \log(\frac{P}{P_0}))]^{1/2}$$

De la representación del volumen de gas adsorbido frente a t , se obtiene una recta con ordenada en el origen i . Dicho valor, convertido en volumen líquido, da el volumen microporoso del sólido en cm^3/g :

$$V_{micro} = 0.001547 \cdot i$$

Las medidas de adsorción-desorción de nitrógeno de este trabajo se han llevado a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) en un equipo Micrometrics ASAP 2010. Antes de los análisis las muestras fueron pretratadas por desgasificación a vacío durante 30 horas a 350°C para eliminar cualquier molécula adsorbida en el material que pudiera alterar la medida.

3.4.6. ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Se han llevado a cabo análisis espectrométricos de los materiales de tipo CoSAPO-35 para determinar la cantidad relativa de cobalto de dichos materiales así como el tipo de coordinación del cobalto en la red del sólido y su estado de oxidación.

Cuando se estudian muestras sólidas, como es el caso de los materiales de tipo CoSAPO, la técnica empleada es la espectroscopia de UV-Vis por reflectancia difusa, obteniéndose un espectro de porcentaje de reflexión (%R) frente a longitud de onda (λ). Debido a las distorsiones espectrales, el espectro obtenido no guarda una relación directa entre la intensidad de la banda y la concentración. Para corregirlo, se aplica la transformación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

donde la función de remisión $F(R)$ es el resultado de una conversión del espectro a un formato similar al de los espectros de absorción, que puede relacionarse con la concentración en muestras no diluidas. R_{∞} es la relación entre la reflectancia de la muestra y la de la referencia a una distancia de penetración infinita.

La intensidad de las bandas observadas en los espectros será relacionable con el contenido en cobalto de las muestras, mientras que la posición de las mismas dará información sobre el tipo de coordinación del cobalto y su estado de oxidación. Así, podrá saberse si los átomos de cobalto se encuentran en coordinación tetraédrica, formando parte de la red inorgánica, y también si su estado de oxidación es Co^{2+} o bien Co^{3+} .

Los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados en esta tesis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 5000 equipado con una esfera integradora (accesorio de reflectancia difusa) recubierta con el polímero sintético denominado Spectralón como referencia. Las medidas se realizaron en un rango de longitudes de onda de entre 200-900nm.

3.4.7. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con espín distinto de cero en presencia de un campo magnético externo.

Los núcleos del compuesto analizado se ven afectados por el campo magnético y por los campos creados en su entorno por los núcleos y electrones cercanos. Las interacciones entre los núcleos dependen de la orientación relativa de las moléculas con respecto al campo magnético externo. De esta manera, los espectros de RMN de líquidos presentan señales estrechas y bien definidas dado que las moléculas en disolución pueden reorientarse rápidamente. Sin embargo, los rígidos enlaces de los sólidos impiden esa redistribución, lo que hace que las señales que se obtienen estén enormemente ensanchadas hasta el punto de que no resulte sencillo distinguir los diferentes entornos químicos. Afortunadamente existen técnicas capaces de aumentar la resolución de los espectros de RMN en sólidos. La técnica de la rotación en el ángulo mágico, *Magic Angle Spinning* (MAS), permite incrementar la resolución de los espectros de resonancia de sólidos varios órdenes de magnitud. El giro rápido de la muestra respecto a un eje que forme un ángulo de $54^{\circ}74'$ (ángulo mágico) con respecto al campo externo logra reducir las interacciones del espín nuclear que producen el ensanchamiento de las señales y por lo tanto obtener señales mejor definidas [17]. Por otra parte, la técnica de la polarización cruzada (CP) consigue incrementar la sensibilidad de núcleos poco abundantes, como el ^{29}Si , mediante la transferencia de polarización de los protones a estos núcleos [18].

En esta tesis se han empleado las dos técnicas indicadas para obtener los espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de los sólidos empleados en este trabajo. El objetivo de la técnica es el estudio de la incorporación del silicio en los materiales zeolíticos sintetizados. Como es sabido, en materiales de tipo silicoaluminofosfato el silicio puede incorporarse en la red AlPO_4 ocupando una posición de fósforo y quedando rodeado por cuatro átomos de aluminio (mecanismo de sustitución SM2) o bien puede incorporarse por pares, sustituyendo a un par $\text{Al}+\text{P}$ (mecanismo de sustitución SM3), pudiendo llegar a formarse dominios puramente silíceos en la red (islas de silicio). La sustitución de un par Al(III)-P(V) en la red AlPO por dos átomos de Si(IV) mantiene la neutralidad de carga de la red. En cambio, la sustitución de un átomo de Al(III) por Si(IV) genera una carga negativa en la red que, cuando se compensa con un protón, da lugar a la formación de un grupo hidroxilo ácido Si-OH-Al , de mayor fortaleza ácida cuanto menor sea el número de átomos de Al vecinos al átomo de Si [19]. El tipo de

mecanismo de sustitución por el que tenga lugar la incorporación de silicio en los sólidos, definirá el tipo de entornos de silicio que se forman en el material, de manera que el número de centros ácidos y la fortaleza ácida de los mismos vendrá marcada por el tipo de incorporación de silicio a la red. Los distintos entornos químicos que puede adoptar el silicio en los materiales (Si(nAl) con n entre 0 y 4) pueden estudiarse mediante esta técnica, ya que generarán una señal característica en RMN localizada en la zona -80 a -115 ppm y cuyo desplazamiento químico característico dependerá del tipo de entorno del silicio (Fig.3.13).

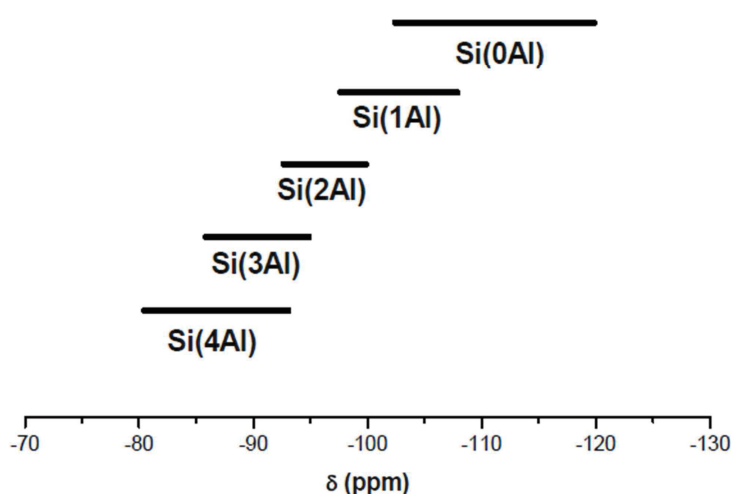


Figura 3.13. Desplazamientos químicos correspondientes a los diferentes entornos de silicio en los materiales SAPO.

Los espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN se registraron en un espectrómetro Bruker AV 400WB, empleando una sonda de 4mm y operando a 79.5 MHz. Los espectros de polarización cruzada del ^1H al ^{29}Si se registraron utilizando pulsos de $\pi/2$ rad de $3\mu\text{s}$ para ^1H . El tiempo de contacto fue de 6ms y el tiempo de reciclaje de 5s. Las muestras se giraron en el ángulo mágico a 10kHz.

3.4.8. TERMODESORCIÓN PROGRAMADA DE AMONIACO (TPD)

Es una técnica ampliamente utilizada para el estudio de la acidez en catalizadores, ya que las moléculas básicas empleadas como sonda se unen fuertemente a los centros

ácidos de los catalizadores que se estudian, aportando información sobre el número de centros existentes y la fortaleza de los mismos.

En un experimento de TPD se adsorben moléculas sonda básicas a una determinada temperatura sobre la superficie de un material y luego se desorben calentando dicho material, analizándose a la salida del equipo la molécula sonda después de su desorción. En este caso, se emplea amoníaco como molécula sonda básica. De hecho, su uso está muy generalizado ya que su pequeño tamaño facilita su accesibilidad, permitiendo analizar la mayoría de los centros ácidos del catalizador. La cantidad de amoníaco que se desorbe se relaciona con el número de centros ácidos presentes en el catalizador zeolítico. La temperatura a la cual se desorbe el amoníaco se relaciona con la fuerza ácida de dichos centros, siendo necesaria una mayor temperatura para retirar el amoníaco de aquellos centros a los que está más fuertemente unido [20]. De esa manera, aunque no pueda diferenciarse entre centros Lewis y Brönsted, es posible comparar la acidez de distintos materiales de forma bastante fiable.

Los experimentos de desorción térmica programada se llevaron a cabo en un equipo de Quimisorción Micromeritics Autochem II 2920 para análisis de quimisorción de gases, reducción, oxidación y desorción a temperatura programada. El equipo cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD). Para el empleo de esta técnica es necesario que las muestras estén previamente calcinadas, de manera que su sistema microporoso sea accesible, y sus centros ácidos estén formados. Típicamente, la muestra compactada y tamizada en partículas de 400-840µm se somete a un pretratamiento a 500°C durante una hora bajo flujo de helio (25ml/min), tras el cual se enfría hasta la temperatura de adsorción (177°C). Entonces se pasa durante 4 horas flujo mezcla de amoníaco y helio de 15ml/ml (5%vol. de NH₃ en He). Posteriormente, manteniendo la temperatura a 177°C, se pasa un flujo de helio (25ml/min) para eliminar el amoníaco débilmente adsorbido. Posteriormente se mide la desorción de amoníaco subiendo la temperatura hasta 550°C a 10°C/min.

3.4.9. ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO (FTIR) UTILIZANDO ACETONITRILO COMO MOLÉCULA SONDA

En catalizadores seleccionados se ha llevado a cabo una caracterización complementaria de los centros ácidos mediante análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permite obtener información sobre

grupos funcionales presentes en la muestra, analizando la absorción de radiación infrarroja asociada a transiciones energéticas vibracionales [21]. Mediante esta técnica se ha analizado la adsorción de acetonitrilo, una molécula sonda adecuada para la caracterización de centros ácidos relativamente fuertes en materiales SAPO de poro pequeño porque posee carácter básico débil y un pequeño tamaño molecular que permite que pueda acceder a cavidades de redes zeolíticas que posean ventanas de al menos 8 miembros. Este compuesto puede coordinarse a un centro ácido de tipo Lewis o Brønsted a través del par electrónico no compartido del nitrógeno. La retirada de densidad electrónica por el centro ácido modifica la frecuencia de vibración de tensión del enlace $C\equiv N$ (ν_{CN}), por lo que la correspondiente banda de absorción en el infrarrojo se desplaza a mayor frecuencia con respecto al acetonitrilo líquido y la magnitud de este desplazamiento aumenta con la fuerza ácida [22]. Para realizar estos análisis, se ha empleado acetonitrilo deuterado (CD_3CN) porque en el caso del CH_3CN se produce un desdoblamiento de la banda ν_{CN} , debido a una resonancia de Fermi con la banda de combinación $\nu_{CN} + \delta_s CH_3$, que complica la interpretación de los espectros [23].

Los espectros FTIR se registraron en la región del infrarrojo medio ($400-4000\text{ cm}^{-1}$), en el modo de transmisión, con una resolución de 4 cm^{-1} y promediando 250 barridos, utilizando un espectrómetro Thermo Nicolet Nexus 670 provisto con un detector MCT. Las muestras se prepararon en forma de pastillas autosoportadas de 13mm de diámetro, con un espesor aproximado de 7.0 mg/cm^2 (en base seca). Las pastillas se introdujeron en una celda de vidrio provista de ventanas de bromuro potásico y se trataron en vacío (aprox. 10^{-2} Pa) a 450°C durante 2h. Seguidamente se realizó la adsorción de CD_3CN (Aldrich, 99.8% at. D) durante 20min a temperatura ambiente introduciendo en la celda un pulso de aproximadamente 14mbar y finalmente se eliminó el exceso evacuando la celda a temperatura ambiente durante 10min. Los espectros se registraron tras el pretratamiento y tras la evacuación final, y se normalizaron a un espesor de 7.0 mg/cm^2 . El análisis cuantitativo de los centros ácidos se realizó utilizando los espectros diferencia (espectro tras adsorción de acetonitrilo menos espectro de la muestra pretratada) y haciendo una deconvolución de las bandas correspondientes a modos de tensión $C\equiv N$ de acetonitrilo adsorbido en diferentes centros ácidos. Para la deconvolución se utilizaron gaussianas, determinando la posición y el número de bandas a partir de la segunda derivada del espectro. Se identificaron hasta 2 bandas correspondientes a centros Brønsted (sobre 2290 cm^{-1}) y 3 bandas asignadas a centros Lewis (sobre 2320 cm^{-1}) con diferente fuerza ácida. La concentración de acetonitrilo coordinado a cada tipo de centro ácido

se determinó a partir del área de la gaussiana correspondiente, utilizando los coeficientes de extinción molar integrados determinados por Wichterlová y colaboradores [24] para las bandas ν_{CN} de acetonitrilo coordinado a centros Brønsted ($2.05 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$) y centros Lewis ($3.6 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$).

3.5. REACCIÓN DE TRANSFORMACIÓN DE METANOL A OLEFINAS LIGERAS (MTO)

Los materiales zeolíticos preparados tal y como se describe en el apartado correspondiente a la síntesis (Sección 3.2) se ensayan como catalizadores en el proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras (MTO). En este apartado se describen los detalles prácticos de los sistemas de reacción y análisis empleados y del procedimiento que se siguió para la evaluación de los catalizadores en el proceso MTO.

3.5.1. EQUIPOS DE REACCIÓN EMPLEADOS

Para el ensayo catalítico de las muestras se han empleado dos equipos de reacción diferentes.

3.5.1.1. Equipo *Microactivity Reference*

Para la prueba catalítica rutinaria de los catalizadores, se ha empleado un equipo de laboratorio de tipo *Microactivity Reference* (PID Eng&Tech), totalmente automático y programado desde un software de control (Fig.3.14).

El sistema consta de un reactor de lecho fijo de vidrio de 15mm de diámetro interno en el que el catalizador se aloja sobre una placa porosa, que opera a presión atmosférica con flujo descendente, de manera que la mezcla de reacción, una vez precalentada, se alimenta por la parte superior del reactor, y los productos de reacción se obtienen en la parte inferior del mismo (Fig.3.15). El reactor se encuentra alojado en el interior de una caja caliente que se mantiene durante los experimentos a 180°C , de manera que se evite cualquier tipo de condensación en el sistema. La salida del reactor se conecta on-line a un cromatógrafo de gases para la identificación y cuantificación de los productos de reacción. De modo similar, la tubería que transfiere la mezcla de productos desde la salida del reactor hasta la entrada del cromatógrafo de gases se mantiene calefactada ($180\text{-}200^\circ\text{C}$) para evitar la condensación de productos.

La alimentación de los gases al sistema se lleva a cabo por medio de controladores de flujo másico (*mass flow controllers*), que proporcionan un flujo de gas constante y controlado. El metanol se introduce en el sistema empleando una bomba HPLC (GILSON 307 HPLC), que permite alimentar entre 0.01 y 5ml/min de metanol, trabajando a presiones de hasta 600bar a través de una línea con válvula antirretorno para evitar posibles retornos del reactivo por sobrepresión. Antes de su mezcla con el gas inerte (nitrógeno en este caso), el metanol pasa a través de un evaporador localizado en el interior de la caja caliente y mantenido a una temperatura ligeramente mayor que el resto de la caja, lo que permite la completa evaporación del metanol. El nitrógeno también se pasa por un precalentador de manera que ambos gases se encuentran a la misma temperatura. Seguidamente, ambos gases se mezclan y se conducen conjuntamente hacia una válvula de seis vías que permite seleccionar si la muestra entra en el reactor o va directamente a la salida por un *bypass*. La ruta *bypass* es un modo útil de analizar la composición de la muestra para comprobar su estabilidad antes y después de la reacción. A la salida del reactor, una vez que la reacción ha tenido lugar, los productos obtenidos se envían directamente al cromatógrafo de gases mediante la línea calefactada.

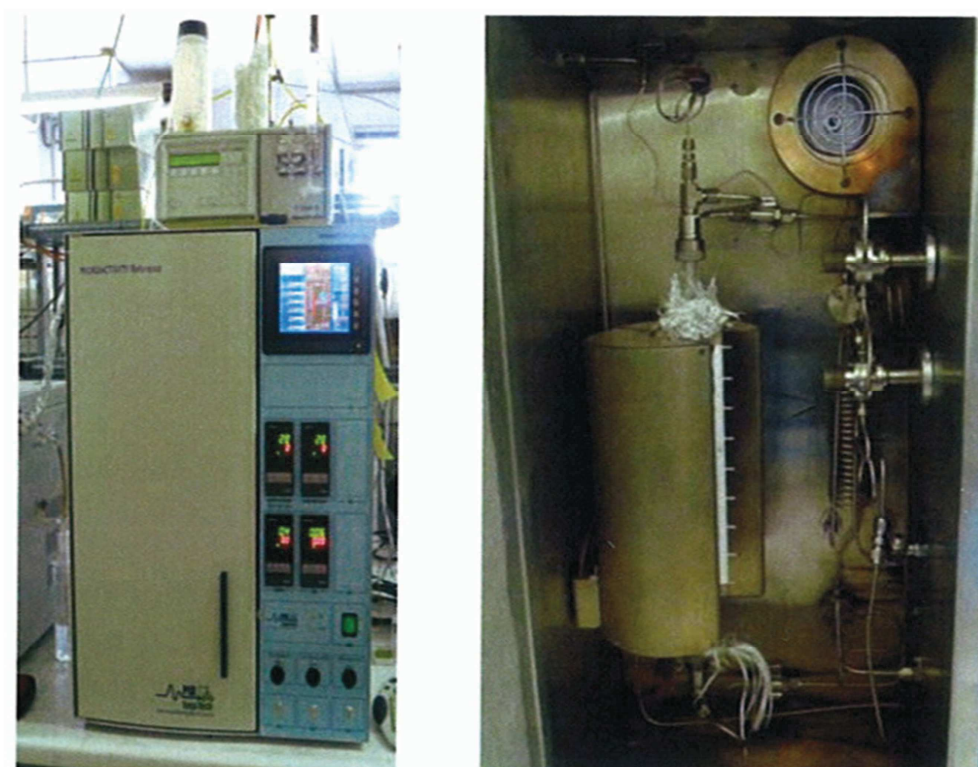


Figura 3.14. Vista exterior (izquierda) e interior (derecha) del equipo de microactividad catalítica empleado.

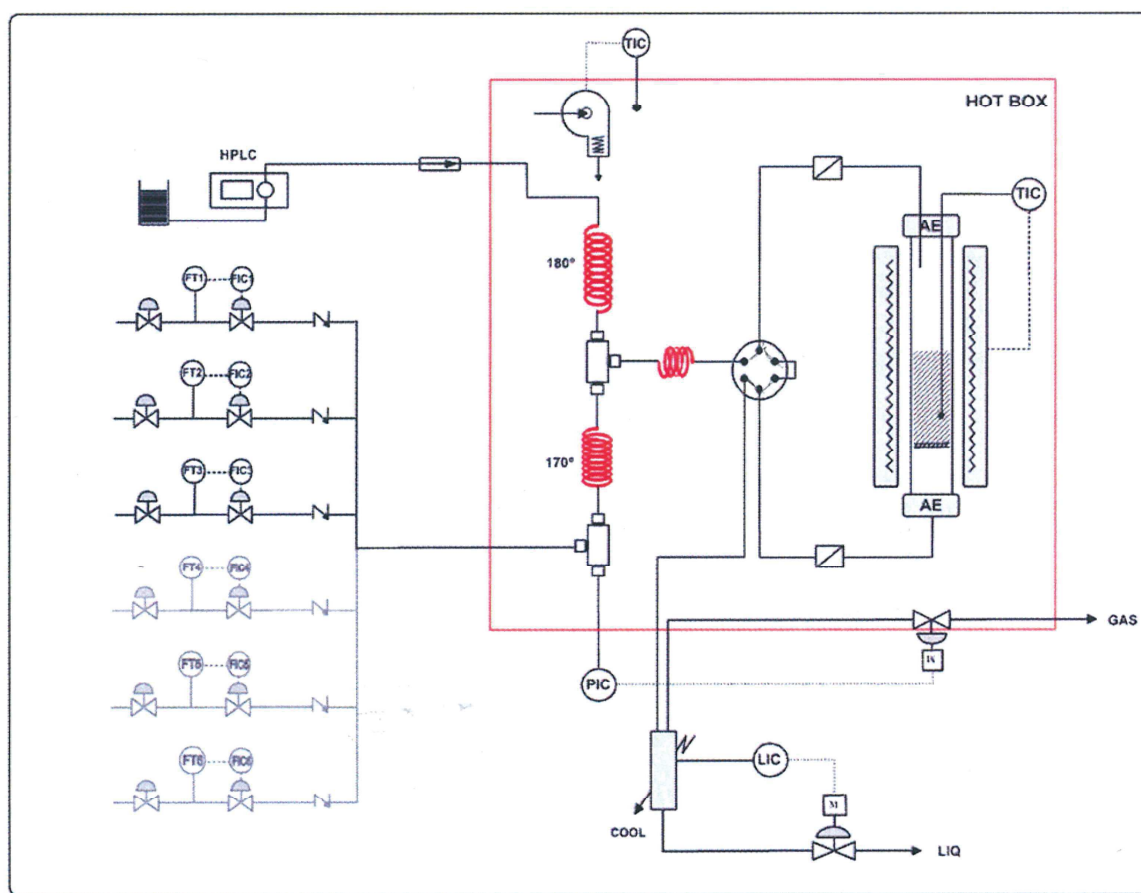


Figura 3.15. Esquema del sistema de reacción utilizado.

3.5.1.2. Equipo *SARA-2 Topsøe*

Los ensayos catalíticos recogidos en la parte final del Capítulo 8 (Sección 9.2.2) se llevaron a cabo durante una estancia en el grupo de catálisis de la Universidad de Oslo. Para ello se empleó el equipo manual llamado *SARA-2 Topsøe Catalytic Test Rig* (Fig.3.16). El equipo fue diseñado para el estudio de la conversión catalítica de metanol a olefinas ligeras y presenta la posibilidad de coalimentar otro reactivo además de metanol. Consta de un reactor tubular de cuarzo de lecho fijo en forma de U. El reactor tiene 6mm de diámetro interno. En él, el lecho de catalizador se deposita sobre una placa porosa y la temperatura se monitoriza mediante un equipo de control que consta de un termopar cubierto con una funda de cuarzo que se coloca en el fondo del lecho catalítico. El reactor está diseñado de modo que el lecho catalítico esté en la altura coincidente con la zona isoterma del horno en el que está introducido. El metanol se alimenta al sistema pasando un flujo controlado de helio, que es en este caso el gas inerte empleado, a través de un saturador que contiene metanol líquido a

una temperatura determinada de manera que se genere la presión parcial deseada en el sistema. Para lograr un flujo de metanol/helio constante se mantiene el flujo de helio pasando por el saturador cargado con metanol durante una hora antes de iniciar la reacción. De ese modo, también es seguro que no queda ninguna traza de aire en el sistema de reacción. Los productos de reacción se conducen al cromatógrafo empleado para el análisis a través de una tubería calefactada (160-200°C), de manera que se eviten problemas de condensación (Fig.3.17).

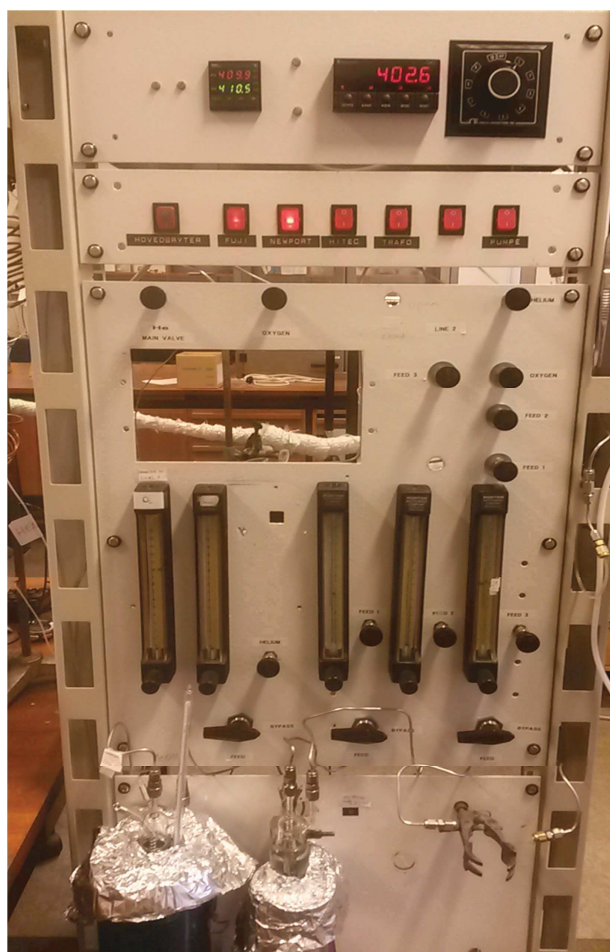


Figura 3.16. Vista anterior del equipo de reacción. Sistemas de control de flujo, válvulas y saturadores.

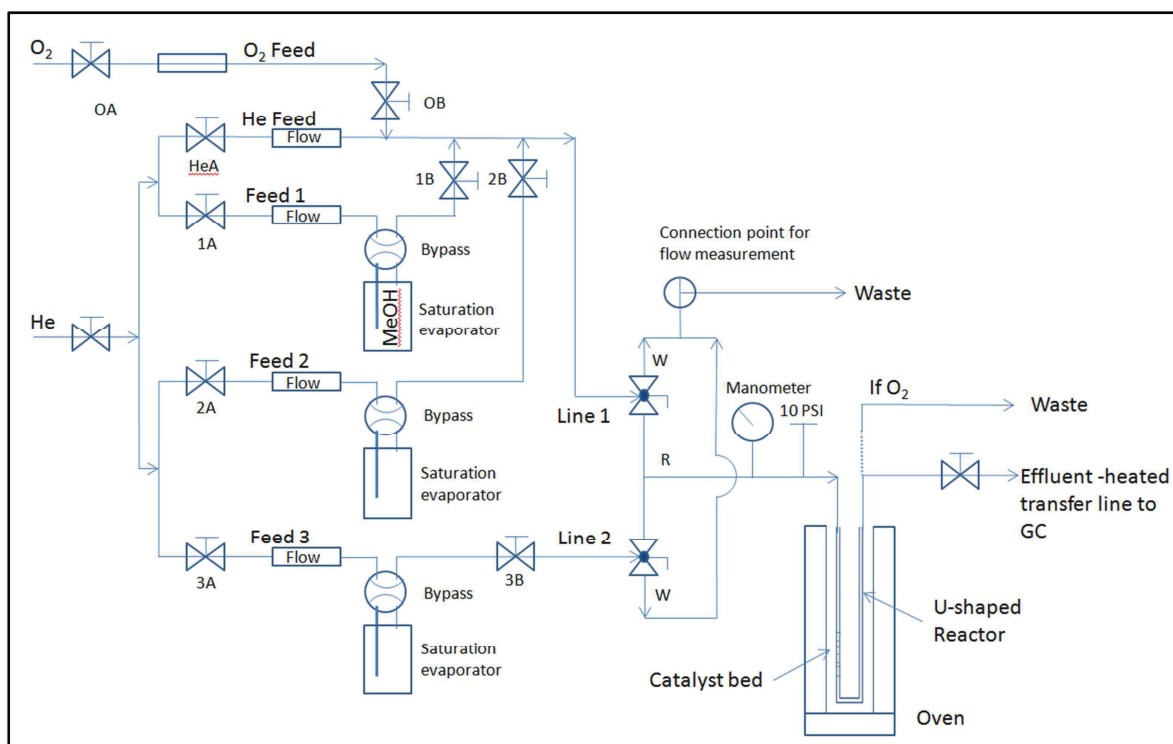


Figura 3.17. Esquema del sistema de reacción.

3.5.2. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCIÓN

La identificación, análisis y cuantificación de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases. En todos los casos, se emplean cromatógrafos de gases conectados *on-line* al sistema de reacción, de manera que la muestra se inyecta a través de una línea de transferencia calefactada.

3.5.2.1. Sistema de análisis empleado en los ensayos llevados a cabo con el equipo *Microactivity Reference*

El cromatógrafo de gases empleado para el análisis de los productos de reacción que se obtienen en los ensayos llevados a cabo en el equipo de reacción *Microactivity Reference* es un equipo Varian CP3800 provisto de dos detectores que analizan los productos que les llegan a través de dos columnas distintas conectadas en paralelo. Por una parte hay un detector de ionización de llama (FID) conectado a una columna capilar Petrocol DH50.2. La columna (de 50m de largo x 0.20mm de diámetro externo) está recubierta con una película de fase activa de 0.5 μm de metilsilicona no enlazada. La combinación Petrocol-FID se emplea para la separación

y análisis de hidrocarburos. Por otra parte, se conecta un detector de conductividad térmica (TCD) a una columna empaquetada Hayesep Q (2m de largo, 1/8 de pulgada de diámetro externo y 2mm de diámetro interno) para la separación de los compuestos orgánicos oxigenados. La inyección de la muestra se lleva a cabo mediante una válvula automática con dos muestreadores de 0.25ml, lo que permite la separación del flujo que llega al cromatógrafo y la inyección de cada una de las partes en las dos columnas descritas.

El programa de análisis que se usa se optimizó para lograr una buena separación de los productos de reacción. En primer lugar se mantiene el horno del cromatógrafo a 40°C durante 5 minutos. Posteriormente se aumenta la temperatura de 40 a 150°C con una rampa de 5°C/min. A continuación, se aumenta la temperatura hasta 270°C a una velocidad de 10°C/min, y finalmente se mantiene el horno a 270°C durante 10 minutos más. De ese modo, cada análisis dura 49 minutos, tras los cuales se deja pasar 10 minutos más para el enfriamiento del horno del cromatógrafo. La presión de helio a la entrada de la columna capilar es de 40psi, y su relación de *split*, 150:1. El caudal de helio tanto en la columna Hayesep Q como en el detector TCD es de 30ml/min. Ambos detectores (FID y TCD) se mantienen a 270°C.

3.5.2.2. Sistema de análisis empleado en los ensayos catalíticos llevados a cabo en el equipo *SARA-2 Topsøe*

El cromatógrafo de gases empleado en la Universidad de Oslo para el análisis de los productos de reacción en los ensayos catalíticos es un equipo Agilent 6890N con un detector FID. Para la correcta separación de los productos de reacción se utiliza una columna capilar también de Agilent (HP-PLOT Q) de 15m de longitud y 0.32mm de diámetro interno, con una película de 20µm de espesor.

De igual modo que en el caso anterior, los parámetros del programa de análisis se ajustaron de manera que se logra separar correctamente los distintos productos de reacción. Para eso el programa que se emplea mantiene la temperatura del horno del cromatógrafo entre 90 y 270°C. En una etapa inicial se mantiene el horno a 90°C durante cinco minutos. A continuación se calienta a 20°C/min hasta 220°C, temperatura a la que se mantiene durante otros cinco minutos. Posteriormente se lleva a cabo una segunda rampa de calentamiento en la que el horno alcanza los 270°C, teniendo dicha rampa una velocidad de nuevo de 20°C/min. Finalmente, el horno se

mantiene a la temperatura final durante 9 minutos. Para los análisis se emplea un flujo de 2.0ml/min y una relación de *split* 30:1.

3.5.3. CÁLCULO DE LA CONVERSIÓN Y LA SELECTIVIDAD

Para cada ensayo catalítico se calcula la conversión alcanzada y la selectividad a los distintos productos de reacción a cada uno de los tiempos a los cuales se analizan los productos obtenidos.

Dado que en este proceso el dimetiléter que se forma no se considera estrictamente un producto de reacción ya que es un intermedio que reacciona para dar productos de reacción, los moles de dimetiléter se consideran como moles de reactivo tal y como se muestra en la ecuación:

$$\text{Conversión (\% molar)} = \frac{\Sigma \text{Moles totales obtenidos} - \text{Moles DME} - \text{Moles MeOH}}{\Sigma \text{moles de metanol alimentados}} \times 100$$

Es decir, el DME se considera un reactivo más, calculándose una conversión de los compuestos oxigenados (MeOH y DME) a productos de tipo hidrocarburo. Para el cálculo de la selectividad a los distintos productos de reacción se dividen los moles de cada producto entre la suma de los moles de todos los productos obtenidos (sin incluir entre ellos el DME).

$$\text{Selectividad a producto } i \text{ (\% molar)} = \frac{\text{moles producto } i}{\Sigma \text{moles productos}} \times 100$$

3.5.4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COQUE FORMADO

Los ensayos catalíticos llevados a cabo durante la estancia en el grupo de catálisis de la Universidad de Oslo (Capítulo 8, Sección 8.2.2), se complementan con el análisis de las moléculas orgánicas retenidas en el interior de los catalizadores. Como es sabido, los materiales zeolíticos cuando se emplean como catalizadores en el proceso MTO sufren desactivación por deposición de hidrocarburos de alto peso

molecular, denominados comúnmente coque. El estudio de dichos compuestos aporta información sobre la desactivación del material. Más allá, el estudio simultáneo de los productos de reacción y los productos retenidos en el interior de los materiales a distintos tiempos de reacción y, por consiguiente, a distintos valores de conversión, proporciona información útil sobre el tipo de intermedios de reacción y sobre cuáles son las moléculas activas y cuáles las que causan la desactivación en cada caso.

Existen varias maneras de analizar el coque retenido en el interior de los materiales SAPO. Algunas de las técnicas empleadas para el análisis se llevan a cabo sobre el material desactivado sin necesidad de extraer el coque del interior de los poros del silicoaluminofosfato. Por ejemplo, el contenido total de materia orgánica en los catalizadores desactivados puede conocerse por análisis termogravimétrico, empleando el mismo equipo y el mismo tipo de análisis que se describe en el apartado 3.4.2 de este capítulo. Tampoco es necesaria ninguna separación para estudiar la capacidad de adsorción de los materiales gradualmente desactivados. En ese caso se recurre al estudio por fisisorción de nitrógeno. De nuevo el equipo empleado es el mismo que se describe en este mismo capítulo en la sección 3.4.5; sin embargo, en este caso el pretratamiento de las muestras es ligeramente distinto, ya que para evitar que se eliminen los hidrocarburos presentes en las muestras, se hace un pretratamiento más suave: 4 horas a vacío a 200°C. Sin embargo, para determinar el tipo de moléculas orgánicas presentes en el interior de los catalizadores desactivados, es necesario extraerlas del mismo antes de analizarlas por espectrometría de masas. Para la extracción del coque se sigue el método descrito por Guisnet y sus colaboradores [25, 26]. Dicho procedimiento consiste en la disolución del material zeolítico empleando una disolución de ácido fluorhídrico seguida de la extracción de los productos orgánicos liberados empleando diclorometano. En un análisis estándar se emplean viales de teflón con tapa en los que se ponen 15mg del material parcial o totalmente desactivado. Sobre él se añade 1ml de HF 15% y se mantiene cerrado durante 30-45 minutos para asegurar la completa disolución del material. En un segundo paso se incorpora un mililitro de diclorometano (que contiene 2.5µl/l de m-clorotolueno empleado como patrón interno) para extraer los compuestos retenidos a la fase orgánica que se forma. Después de la adición del diclorometano, se agita suavemente el vial de teflón y se mantiene en reposo durante 30 minutos más. La fase orgánica, situada en la parte inferior del vial por ser más densa, se separa de la acuosa con una pipeta y se analiza por cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas (GC-MS) (Fig.3.18).

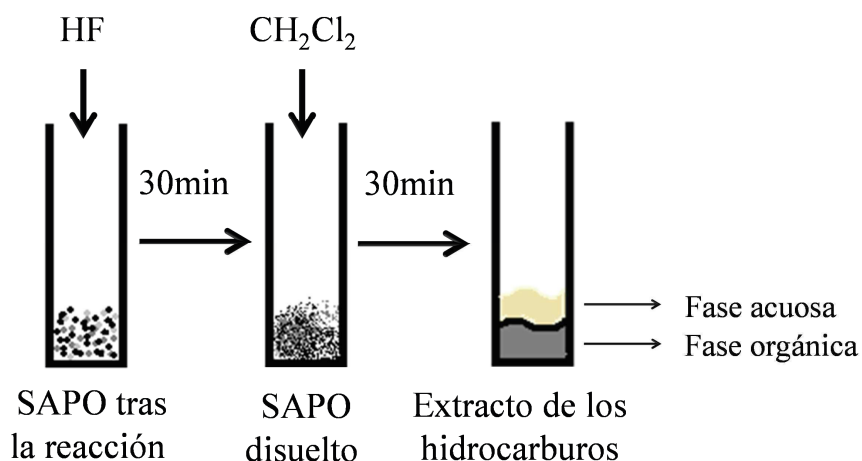


Figura 3.18. Esquema del procedimiento de extracción de las moléculas orgánicas del interior de los catalizadores parcial o totalmente desactivados.

Para el análisis de GC-MS se emplea un equipo Agilent 7890 equipado con un espectrómetro de masas Agilent 5975MS. Para la separación se emplea una columna J&W DB-5ms de 60 metros con un diámetro interno de 0.25mm y un espesor de fase estacionaria de 0.25 μm , que permite la separación de hidrocarburos pesados y aromáticos, pero también de compuestos de menor peso molecular empleando enfriamiento criogénico. La temperatura se aumenta de 50 a 300°C con una rampa de temperatura de 10°C/min y un tiempo de espera de 3 minutos al principio de los análisis y de 15 minutos al acercarse a 300°C. El instrumento cuenta con un inyector automático. Para identificar los compuestos se empleó la base de datos NIST98.

3.5.5. DESCRIPCIÓN DE UNA REACCIÓN ESTÁNDAR Y RESUMEN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de reacción varían ligeramente en cada uno de los reactores que se han empleado para llevar a cabo las pruebas catalíticas de los materiales.

3.5.5.1. Reacción estándar en el equipo *Microactivity Reference PID Eng&Tech*

El procedimiento experimental seguido para llevar a cabo el estudio del comportamiento catalítico de los materiales zeolíticos preparados consta de varias

etapas. En principio se prepara el catalizador, se compacta y se tamiza para lograr el tamaño de partícula deseado y se carga en el reactor conectando el reactor al equipo de reacción. Las etapas de la reacción se programan desde el software de control. Para completar un ciclo de reacción completo se planifican varias etapas:

- **Activación del catalizador.** En primer lugar se programa el pretratamiento de la muestra. Ésta es una etapa de calentamiento bajo flujo de aire cuya finalidad es la eliminación de las trazas de agua o de otros gases adsorbidos en el material. Para el pretratamiento se utiliza una temperatura de 550°C durante 1 hora.
- **Estabilización de las condiciones de reacción.** Es una etapa de acondicionamiento del equipo, en el que se pasa de las condiciones de pretratamiento a las condiciones de reacción, pasando ahora un flujo de nitrógeno de 14ml/min a través del reactor, de forma que durante este periodo, también se purga el reactor de aire.
- **Bypass.** Una vez que se estabiliza la temperatura del reactor a la temperatura de reacción, se comienza a alimentar metanol de manera que se produzca la mezcla MeOH/N₂ y que ésta sea homogénea. Dicho flujo se conduce por el camino de *bypass*, evitándose así el contacto del reactivo con el catalizador. La corriente a la salida del *bypass* se analiza con el cromatógrafo de gases para comprobar que la mezcla es constante. El equipo se mantiene en estas condiciones durante 170 minutos, realizándose en ese tiempo varios análisis a la corriente de *bypass*.
- **Reacción.** Una vez alcanzadas las condiciones deseadas para la reacción, se cambia el flujo de metanol y nitrógeno al camino que conduce al reactor en lugar del *bypass*. El tiempo durante el que se mantiene el equipo en estas condiciones, se ajusta dependiendo del tipo de catalizador. En este periodo se analizan los productos cada hora (tiempos determinados por la duración de los análisis en el cromatógrafo).
- **Limpieza del reactor.** Al acabar la reacción, se pasa un flujo de 50ml/min de nitrógeno por el reactor para eliminar los restos de reactivos antes de proceder a regenerar el catalizador.
- **Regeneración.** En esta etapa se quema el coque y los hidrocarburos retenidos en el interior del material de manera que éste se regenera y vuelve a ser activo. El ciclo de regeneración dura un total de 5 horas, en las cuales el reactor se calienta en una primera etapa de una hora hasta 475°C pasando un flujo mezcla de nitrógeno y aire (N₂=25ml/min, aire=50ml/min).

Posteriormente, la temperatura del reactor se eleva hasta alcanzar los 550°C y se mantiene a esa temperatura bajo un flujo de 100ml/min aire.

En este equipo las condiciones que se emplean para los ensayos catalíticos se han ajustado para lograr resultados reproducibles, comparables y evitar problemas difusionales. En general han sido:

- Temperatura del reactor: 400°C
- Temperatura de la caja caliente: 180°C
- Flujo de nitrógeno en la reacción: 13.5ml/min
- Flujo de metanol en la reacción: 0.025ml/min
- Masa de catalizador: 1.00g
- Tamaño de partícula del catalizador: 590-840µm
- Velocidad espacial WHSV= 1.2h⁻¹

3.5.5.2. Reacción estándar en el equipo *SARA-2 Topsøe*

En el equipo utilizado en la Universidad de Oslo, el procedimiento estándar a seguir es diferente. Una vez cargado y conectado el reactor se sigue el procedimiento siguiente:

- **Prueba de fugas.** Antes de comenzar el experimento se lleva a cabo una prueba de fugas en todo el sistema para asegurar que no hay fallos en las conexiones.
- **Pretratamiento.** Para asegurar que no hay agua u otros gases adsorbidos en el catalizador, éste se pretrata a 550°C durante una hora bajo flujo de oxígeno. Mientras se alcanza la temperatura del pretratamiento y durante el enfriamiento posterior, se mantiene el sistema con un flujo de helio de manera que se elimine todo resto de oxígeno.
- **Acondicionamiento del saturador.** Una vez completado el pretratamiento de la muestra, cuando se cierra el flujo de oxígeno, comienza a pasarse un flujo de helio por el saturador que contiene metanol en un baño termostatzado a 20°C, de manera que se evacúe todo el aire contenido en el sistema. Mientras tanto, como se indica en el paso anterior, otra corriente de helio se pasa por el reactor mientras este se enfría hasta la temperatura de reacción.

- **Segunda prueba de fugas.** Una vez completado el pretratamiento, se lleva a cabo una segunda prueba de fugas a la temperatura de reacción.
- **Reacción.** Una vez que se alcanzan y estabilizan los parámetros experimentales para la reacción (temperatura del horno, flujo de helio y temperatura del saturador) se comienza la reacción haciendo pasar el flujo de He/MeOH por el reactor.
- **Limpieza del reactor.** Cuando el ensayo se da por terminado, se pasa por el reactor una corriente de helio y se enfría hasta que alcanza la temperatura ambiente, momento en el que se desmonta y se limpia.

Para los experimentos en los que se analiza el catalizador y su contenido orgánico a distintos tiempos de reacción es necesario interrumpir la reacción por enfriamiento de manera brusca. En ese caso se lleva a cabo un *quenching*.

- ***Quenching.*** En los experimentos en los que se interrumpe la reacción bruscamente por bajada de la temperatura, el procedimiento consiste en retirar el reactor del horno rápidamente de manera que tenga lugar un enfriamiento brusco. Dado que a elevada temperatura en contacto con aire los hidrocarburos formados podrían sufrir una combustión parcial, se desconecta inicialmente la salida del reactor para mantener la corriente de reactivos a través de él evitando el contacto con la atmósfera. Seguidamente se desconecta la entrada y se enfría el reactor.

Las condiciones de reacción que se emplean en este caso son aquellas que proporcionan resultados más interesantes para su estudio posterior.

- Tamaño de partícula del catalizador: 250-420 μ m.
- Temperatura del reactor: 400°C
- Flujo de metanol: el flujo de metanol se controla modificando la temperatura del saturador y el flujo de helio que se hace pasar a través de él. En este caso se emplea un flujo de helio de 10ml/min y se fija la temperatura del saturador a 20°C, lo que proporciona una presión parcial de metanol en el sistema de 130mbar.
- Masa de catalizador: la masa de catalizador varía dependiendo de la velocidad espacial que se desea conseguir. Así se utilizan 50, 100, 200 o 300mg de catalizador.
- Velocidad espacial (WHSV): se utilizan diferentes velocidades espaciales en el rango 0.35-2.05 h⁻¹.

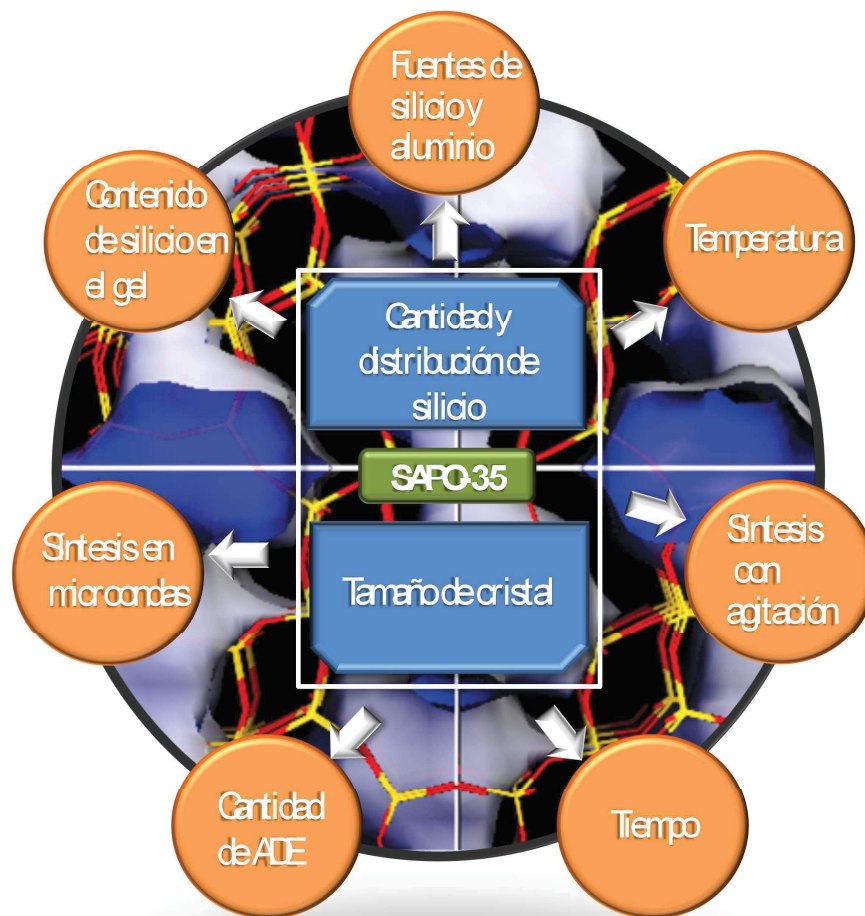
3.6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 932-941.
- [2] N. Venkatathri, J.W. Yoo, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 265-270.
- [3] S.T. Wilson, R.W. Broach, C.S. Blackwell, C.A. Bateman, N.K. McGuire, R.M. Kirchner, *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 125-137.
- [4] M. Castro, R. Garcia, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, A. Fecant, C. Mellot-Draznieks, N. Bats, *Chemical Communications* (2007) 3470-3472.
- [5] L. Sierra, C. Deroche, H. Gies, J.L. Guth, *Microporous Materials* 3 (1994) 29-38.
- [6] M. Faraldos, S. Pérez, *Difracción de rayos X*, en: M. Faraldos, C. Goberna, (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2012, pp. 465-549.
- [7] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [8] E. Sastre, *Análisis térmico*, en: M. Faraldos, C. Goberna, (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2012, pp. 651-697.
- [9] I. Díaz, L. Pascual, *Microscopía electrónica de materiales*, en: M. Faraldos, S. Pérez, (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2012, pp. 551-582.
- [10] M. Faraldos, *Análisis Químico: Espectroscopía de absorción y emisión atómica. Preparación de muestras. Análisis elemental*, en: M.F. Izquierdo, S.P. Ferreras, (Eds.), *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, CSIC, Madrid, 2012, pp. 201-266.
- [11] K.K. Matthias Thommes, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [13] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
- [14] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [15] B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.H.d. Boer, *Journal of Catalysis* 3 (1964) 32-37.
- [16] W.D. Harkins, G. Jura, *Journal of the American Chemical Society* 66 (1944) 1366-1373.
- [17] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, *Nature* 183 (1959) 1802-1803.
- [18] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Physical Review* 128 (1962) 2042-2053.
- [19] S. del Val, T. Blasco, E. Sastre, J. Perez-Pariente, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1995) 731-732.
- [20] P.J. Barrie, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 1688-1696.

- [21] C. Márquez-Álvarez, A. López, Espectroscopía Infrarroja (IR), en: M. Faraldos, C. Goberna, (Eds.), Técnicas de análisis y caracterización de materiales, CSIC, Madrid, 2012, pp. 139-172.
- [22] C.U. Ingemar Odenbrand, J.G.M. Brandin, G. Busca, Journal of Catalysis 135 (1992) 505-517.
- [23] A.G. Pelmenchikov, R.A. van Santen, J. Janchen, E. Meijer, The Journal of Physical Chemistry 97 (1993) 11071-11074.
- [24] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, P. Sarv, Microporous and Mesoporous Materials 24 (1998) 223-233.
- [25] M. Guisnet, P. Magnoux, Applied Catalysis A: General 212 (2001) 83-96.
- [26] M. Guisnet, P. Magnoux, Applied Catalysis 54 (1989) 1-27.

CAPÍTULO 4

Influencia de las variables de síntesis en las propiedades fisicoquímicas del silicoaluminofostato SAPO-35.



CAPÍTULO 4

ÍNDICE:

4.1. INTRODUCCIÓN	102
4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	103
4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS	103
4.2.1.1. SAPO-35 preparado con hidróxido de aluminio y aerosil	103
4.2.1.2. SAPO-35 preparado con isopropóxido de aluminio y Lúdox.....	104
4.2.1.3. SAPO-35 preparado con pseudoboehmita y aerosil	106
4.2.1.4. SAPO-35 preparado con tricloruro de aluminio y aerosil.....	107
4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	108
4.2.2.1. SAPO-35 preparado con hidróxido de aluminio y aerosil	108
4.2.2.2. SAPO-35 preparado con isopropóxido de aluminio y Lúdox.....	123
4.2.2.3. SAPO-35 preparado con pseudoboehmita y aerosil	133
4.2.2.4. SAPO-35 preparado con tricloruro de aluminio y aerosil.....	138
4.2.3. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES CON MORFOLOGÍA ACICULAR	139
4.2.3.1. Estudio de la cinética de cristalización.....	140
4.2.3.2. Separación física empleando ultrasonidos.....	142
4.2.3.3. Siembra con los cristales de morfología acicular	146
4.2.4. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO	148
4.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	154
4.4. BIBLIOGRAFÍA	155

4.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se detalla en la introducción de la tesis, en la síntesis de materiales zeolíticos es común el empleo de compuestos orgánicos que se incorporan en los geles de síntesis para que actúen como agentes directores de estructura de los materiales porosos. En estudios previos se demuestra que las propiedades de los materiales inorgánicos obtenidos pueden variar dependiendo del tipo de compuesto que se emplee como agente director de la estructura [1-5], así como dependiendo de la composición de los geles de síntesis [6], de las fuentes que se empleen de cada uno de los elementos que forman parte de la red [3, 4, 7] o de las condiciones experimentales de síntesis [8] (tiempo, tipo de calefacción, temperatura,...). De entre los agentes directores de estructura empleados para la síntesis del SAPO-35, la hexametenimina proporciona el silicoaluminofosfato como fase cristalográficamente pura en un tiempo de síntesis más corto y con propiedades más cercanas a las requeridas para que dicho material sea un catalizador interesante en el proceso MTO. En la patente original, se emplea para la síntesis de SAPO-35 quinuclidina y es necesario un tiempo de cristalización de aproximadamente 144h [5]. Sin embargo, empleando hexametenimina el proceso de síntesis se acorta notablemente [3]. Posteriormente, Lohse y colaboradores [2] reportaron que el SAPO-35 también puede sintetizarse como fase cristalográficamente pura utilizando ciclohexilamina, pero según su ruta sólo puede obtenerse SAPO-35 en un estrecho rango de concentraciones de silicio en los geles de síntesis. De ese modo, se seleccionó hexametenimina para dirigir la estructura de todos los materiales SAPO-35 preparados en la tesis con la intención de acortar el tiempo de síntesis y poder modificar la composición de los geles. En estudios previos, se demuestra que el SAPO-35 puede ser un catalizador interesante en el proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras (MTO), por la elevada actividad y selectividad de dicho material [9-12]. Sin embargo, la eficacia del SAPO-35 como catalizador se ve limitada por la rápida desactivación que sufre en condiciones de reacción. Del mismo modo, es sabido que el control de las propiedades fisicoquímicas del material puede conducir a un aumento de su tiempo de vida media como catalizador, lo que en este caso resultaría de gran interés.

En este sentido, el objetivo de este capítulo es el estudio de las propiedades del SAPO-35 en relación con la variación de las condiciones de síntesis. Es decir, se estudiará la influencia de algunos de los principales parámetros de síntesis en las características del material. Concretamente se evaluará cómo influyen el contenido de silicio en el gel, la temperatura, el tiempo de cristalización, las fuentes de aluminio y silicio, el tipo de calefacción (tradicional o en horno de microondas) y las condiciones

de cristalización (estáticas o con agitación) en las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos y en su comportamiento catalítico en la reacción MTO.

4.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS

Para poder llevar a cabo el objetivo propuesto en el capítulo, se han realizado varias series de síntesis de SAPO-35 cambiando los parámetros experimentales de manera que pueda analizarse cómo influyen dichos parámetros en las propiedades fisicoquímicas de los sólidos obtenidos y, posteriormente, en su comportamiento como catalizadores. Para la síntesis de SAPO-35 se emplearán cuatro fuentes de aluminio diferentes: hidróxido de aluminio, isopropóxido de aluminio, pseudoboehmita y tricloruro de aluminio. Cada una de ellas se combina con la fuente de silicio que, según la bibliografía, resultó más apropiada para la obtención del material deseado como fase cristalográficamente pura, y se prepara a distintos tiempos y temperaturas empleando para la calefacción una estufa convencional, una estufa con rotación o un horno de microondas.

4.2.1.1. SAPO-35 preparado con hidróxido de aluminio y aerosil

Los materiales SAPO-35 se obtienen empleando el procedimiento que se detalla en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.2). Como se ha indicado anteriormente, en todos los casos se empleó hexametilénimina como agente director de estructura para la obtención del material zeolítico. Así mismo, en este apartado los materiales se cristalizaron usando una estufa convencional estático, una estufa con rotación y un horno de microondas. De este modo, se conocerá cómo afecta el tipo de calefacción a las propiedades de los materiales obtenidos. Además, dado que una de las variables que afectan de manera más dramática a la actividad catalítica de los silicoaluminofosfatos es la acidez, se ha hecho un barrido de cantidades de silicio en los geles de síntesis manteniendo constantes el resto de las variables, de manera que pueda estudiarse de forma sistemática cómo influye la cantidad de silicio en los geles en las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos – principalmente en la formación de los centros ácidos del material zeolítico. La composición de los geles y

las condiciones de síntesis de las muestras sintetizadas son las que se describen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones experimentales para la síntesis de los distintos materiales SAPO-35 preparados con hidróxido de aluminio y aerosil.
Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: $x\text{SiO}_2$: 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	x	pH _{gel}	pH _{crist}	Calefacción	t (horas)	T (°C)	Fase	ρ sólido
S35-0.1-24E	0.1	6.6	6.3	Estático	24	200	LEV	18
S35-0.1-24A			6.3	Agitación	24	200	LEV	19
S35-0.2-24E	0.2	6.6	7.8	Estático	24	200	LEV	12
S35-0.2-24A			6.4	Agitación	24	200	LEV	17
S35-0.3-24E	0.3	6.7	7.0	Estático	24	200	LEV	14
S35-0.3-24A			6.7	Agitación	24	200	LEV	12
S35-0.6-24E	0.6	6.8	6.9	Estático	24	200	LEV	20
S35-0.6-24A			6.8	Agitación	24	200	LEV	22
S-35-0.8-24E	0.8	6.9	6.8	Estático	24	200	LEV	21
S35-0.8-24A			6.9	Agitación	24	200	LEV	16
S35-1.0-24E	1.0	6.9	7.4	Estático	24	200	LEV+AFI	-
S35-1.0-24A			7.6	Agitación	24	200	LEV+AFI	-
S35-0.6-180-24E	0.6	6.0	6.3	Estático	24	180	LEV+AFI	-
S35-0.6-180-48E			6.3	Estático	48	180	LEV+AFI	-
S35-0.6-180-72E			6.3	Estático	72	180	LEV+AFI	-
S35-0.6-210-4E			6.4	Estático	4	210	LEV+AFI	-
S35-0.6-210-8E	0.6	5.7	7.1	Estático	8	210	LEV+AFI	-
S35-0.6-210-12E			7.2	Estático	12	210	LEV+AFI	-
S35-0.6-1MW	0.6	6.6	6.7	Microondas	1	200	LEV	18
S35-0.6-2MW			6.8	Microondas	2	200	LEV	16
S35-0.6-4MW			6.7	Microondas	4	200	LEV	17
S35-0.6-6MW			6.9	Microondas	6	200	LEV	20
S35-0.3-MW	0.3	5.8	6.7	Microondas	1	200	LEV	18
S35-0.6-MW	0.6	6.7	6.5	Microondas	1	200	LEV	22
S35-0.8-MW	0.8	6.4	5.4	Microondas	1	200	LEV	20

El valor de pH_{Gel} se refiere al de cada uno de los geles antes de la cristalización del SAPO, y el pH_{Crist} es el correspondiente al de las aguas madres en cada autoclave después de la cristalización. El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

4.2.1.2. SAPO-35 preparado con isopropóxido de aluminio y Lúdox

En estudios anteriores se ha comprobado que cambiando las fuentes de aluminio y silicio pueden alterarse las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. En ese sentido, en esta sección se han realizado una serie de síntesis en las que se ha

usado como fuente de aluminio el isopropóxido de aluminio y Lúdox como fuente de silicio, variando las composiciones de los geles y las condiciones de síntesis para estudiar cómo afecta cada uno de los parámetros. Se ha estudiado también la influencia de la temperatura y el tipo de calefacción empleada para la síntesis. De nuevo se utilizó hexametilenimina como agente director de la estructura en todos los casos. La composición molar de los geles y las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones experimentales para la síntesis de los materiales SAPO-35 utilizando isopróxido de aluminio y lúdox.
Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $y\text{P}_2\text{O}_5$: $x\text{SiO}_2$: $z\text{HMI}$: $w\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	y	x	z	w	pH _{gel}	pH _{cris}	Calefacción	t (horas)	T (°C)	Fase	p sólido
S-ISO-0.6-1-24E	1.0	0.6	1.5	55	5.7	5.8	Estático	24	200	LEV+AFI	-
S-ISO-0.6-1-24A					6.2	6.2	Agitación	24	200	No cristalino	-
S-ISO-0.6-24E	1.0	0.6	1.5	75	6.9	6.2	Estático	24	200	LEV	13
S-ISO-0.6-24A					6.2	6.2	Agitación	24	200	LEV	18
S-ISO-0.3-24E	1.0	0.3	1.5	75	8.0	8.6	Estático	24	200	LEV	10
S-ISO-0.3-24A					8.0	8.9	Agitación	24	200	LEV	10
S-ISO-0.6-1.5-24E	1.5	0.6	4.5	75	6.6	7.8	Estático	24	200	Pico ángulo bajo	-
S-ISO-0.6-1.5-24A					6.6	7.8	Agitación	24	200	Pico ángulo bajo	-
S-ISO-0.6-2-24E	2.0	0.6	6.0	75	6.7	6.5	Estático	24	200	Pico ángulo bajo	-
S-ISO-0.6-2-24A					6.7	6.7	Agitación	24	200	Pico ángulo bajo	-
S-ISO-0.6-200-2MW	1.0	0.6	1.5	75	5.5	6.1	Microondas	2	200	LEV+AFI	-
S-ISO-0.6-200-6MW					5.5	6.2	Microondas	6	200	LEV+AFI	-
S-ISO-0.6-180-2MW	1.0	0.6	1.5	75	5.5	6.6	Microondas	2	180	AFI	-
S-ISO-0.6-180-6MW					5.5	6.4	Microondas	6	180	AFI	-
S-ISO-0.6-160-2MW	1.0	0.6	1.5	75	6.0	6.9	Microondas	2	160	No cristalino	-
S-ISO-0.6-160-6MW					6.0	6.9	Microondas	6	160	No cristalino	-
S-ISO-0.6-180-24E	1.0	0.6	1.5	75	7.0	7.9	Estático	24	180	LEV	13
S-ISO-0.6-180-24A					7.0	7.2	Agitación	24	180	LEV	15

El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “p sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

En primer lugar, se comprobó que para obtener LEV como fase cristalográficamente pura es necesario aumentar la cantidad de agua empleada en comparación con la que se empleaba cuando las fuentes de aluminio y silicio eran hidróxido de aluminio y aerosil (muestras S-ISO-0.6-1-24E y S-ISO-0.6-1-24A). En esta primera serie de muestras se comparan los materiales obtenidos con dos proporciones diferentes de silicio en el gel. Posteriormente, en la segunda serie de síntesis se aumenta la cantidad de ADE utilizado. Para mantener un valor de pH óptimo para la cristalización del SAPO-35 es necesario compensarlo incorporando a los geles una mayor cantidad de ácido fosfórico – que se emplea como fuente de

fósforo (ver sección experimental: Capítulo 3, Sección 3.2.2.2). Finalmente se estudió la influencia de la temperatura de síntesis y del empleo de un horno de microondas como medio de calefacción.

4.2.1.3. SAPO-35 preparado con pseudoboehmita y aerosil

Algunos autores han reportado la síntesis de silicoaluminofosfatos, concretamente de SAPO-35, empleando pseudoboehmita como fuente de aluminio. En este capítulo, se ha llevado a cabo una serie de síntesis empleando pseudoboehmita con composiciones de los geles y condiciones de síntesis comparables a las empleadas en las muestras preparadas con hidróxido de aluminio (Tabla 4.3). De ese modo podrán relacionarse directamente los materiales obtenidos con ambas fuentes de aluminio. Los SAPO preparados en esta sección se sometieron a un tratamiento por envejecimiento antes de la síntesis. Dicho tratamiento consistió en que los geles de síntesis se mantuvieron con agitación constante 24 horas a temperatura ambiente antes de transferirlos a los autoclaves y someterlos al proceso hidrotermal en la estufa o el microondas (ver Capítulo 3, Sección 3.2).

Tabla 4.3. Condiciones experimentales para la síntesis de los materiales SAPO-35 utilizando pseudoboehmita y aerosil. En todos los casos los materiales se cristalizan a 200°C.
Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: $x\text{SiO}_2$: 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	x	pH _{gel}	pH _{crist}	Calefacción	t (horas)	Fase	ρ sólido
S-PSE-0.3-24E	0.3	5.2	6.5	Estático	24	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.3-24A			6.4	Agitación	24	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.6-24E	0.6	5.0	6.9	Estático	24	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.6-24A			6.5	Agitación	24	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.8-24E	0.8	5.3	6.8	Estático	24	LEV	14
S-PSE-0.8-24A			6.7	Agitación	24	LEV	16
S-PSE-0.3-2MW	0.3	5.4	6.5	Microondas	2	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.3-4MW			7.0	Microondas	4	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.3-6MW			6.7	Microondas	6	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.6-2MW	0.6	5.1	6.7	Microondas	2	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.6-4MW			6.8	Microondas	4	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.6-6MW			6.6	Microondas	6	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.8-2MW	0.8	5.5	6.5	Microondas	2	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.8-4MW			6.4	Microondas	4	LEV+Impureza	-
S-PSE-0.8-6MW			6.4	Microondas	6	LEV+Impureza	-

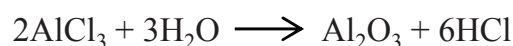
El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

En este estudio se comprueba que para la cristalización de SAPO-35 como fase levinita pura empleando pseudoboehmita como fuente de aluminio, se requiere la presencia de cantidades elevadas de silicio en el gel de síntesis. Además, no es posible, en las condiciones ensayadas, obtener SAPO-35 con pseudoboehmita en el horno de microondas.

4.2.1.4. SAPO-35 preparado con tricloruro de aluminio y aerosil

Se sabe que el empleo de tricloruro como fuente de aluminio facilita la formación del material con un tamaño cristalino reducido [7]. Así, en esta sección, se emplea dicha fuente con el citado propósito.

En este caso es necesario que tener en cuenta que, dada la naturaleza del tricloruro de aluminio, durante la preparación del gel de síntesis se está incorporando al medio de reacción una importante cantidad de cloruro de hidrógeno que se genera por la reacción:



Así, el pH del gel de síntesis disminuye notablemente, por lo que es necesario introducir en los geles una mayor cantidad de agente director de estructura, que es un compuesto básico, para que la acidez generada se neutralice por el exceso de amina obteniéndose un pH de trabajo en el rango adecuado para obtener la fase LEV. Como en los casos anteriores, el compuesto orgánico empleado como agente director de estructura es la hexametenimina (HMI). En lugar de fijarse una determinada cantidad de dicho compuesto, se ha incorporado la masa de amina mientras se medía el pH de los geles, añadiendo la cantidad necesaria para obtener los valores de pH deseados. En principio se fijó un pH de 6, con el que se obtuvo un material de tipo laminar, por lo que posteriormente se fijó el pH a 7. Los geles preparados con pH 7 se cristalizaron tanto en la estufa como en el horno de microondas. Las condiciones experimentales de síntesis se muestran en la Tabla 4.4.

Al emplear tricloruro de aluminio como fuente, no es posible la obtención de SAPO-35 como fase cristalográficamente pura en ninguna de las condiciones ensayadas.

Tabla 4.4. Condiciones experimentales para la síntesis de los materiales SAPO-35 utilizando tricloruro de aluminio y aerosil. En todos los casos los materiales se cristalizan a 200°C. Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : $x\text{HMI}^a$: $55\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	pH _{gel}	pH _{crist}	Calefacción	t (horas)	Fase
S-TRIC-0.6-1-24E	6.1	5.7	Estático	24	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-1-24A		5.5	Agitación	24	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-1-48E		5.7	Estático	48	Pico ángulo bajo
S-TRIC-0.6-1-48A		5.8	Agitación	48	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-2-24E	7.1	8.1	Estático	24	Pico ángulo bajo
S-TRIC-0.6-2-24A		8.4	Agitación	24	Pico ángulo bajo
S-TRIC-0.6-2-48E		8.6	Estático	48	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-2-48A		8.5	Agitación	48	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-2MW	7.0	7.3	Microondas	2	Mezcla de fases
S-TRIC-0.6-4MW		7.3	Microondas	6	Mezcla de fases

^a La cantidad de orgánico se varía para obtener el pH de gel deseado. En el caso del primer gel preparado se buscaba llegar a un valor de pH de 6 y en los otros dos a pH=7.

4.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS

4.2.2.1. SAPO-35 preparado con hidróxido de aluminio y aerosil

En esta sección se ha realizado la caracterización de tres series de síntesis. En primer lugar se ha variado la proporción Si/Al de los geles manteniendo constantes los demás parámetros. En una segunda serie, se ha mantenido fija la composición de los geles de síntesis, variando la temperatura de cristalización. Finalmente se preparan muestras con distintas composiciones en el horno de microondas.

Para conocer su estructura cristalina, los materiales se caracterizan por difracción de rayos X. Los patrones de difracción de las muestras preparadas en la primera serie – muestras S35-0.1-24E a S35-1.0-24A – (Tabla 4.1), en la que se varía la proporción de silicio en los geles de síntesis se muestran en la Figura 4.1. De los experimentos realizados, se concluye que es posible obtener levinita como fase pura para proporciones de silicio en el gel (parámetro x de la Tabla 4.1) de entre 0.1 y 0.8 (Fig.4.1). En los difractogramas de rayos X se aprecia que la intensidad de los picos del difractograma es menor en los materiales sintetizados con proporciones de silicio menores, lo que indica que el sólido obtenido tiene una menor cristalinidad. Cuando se emplean proporciones de silicio más elevadas ($x=1.0$), no se obtiene LEV como fase pura, apareciendo ésta mezclada con fase AFI como impureza. De esta manera, el

intervalo de concentraciones de silicio en el gel para el cual se obtienen los materiales mejor formados está entre 0.3 y 0.8.

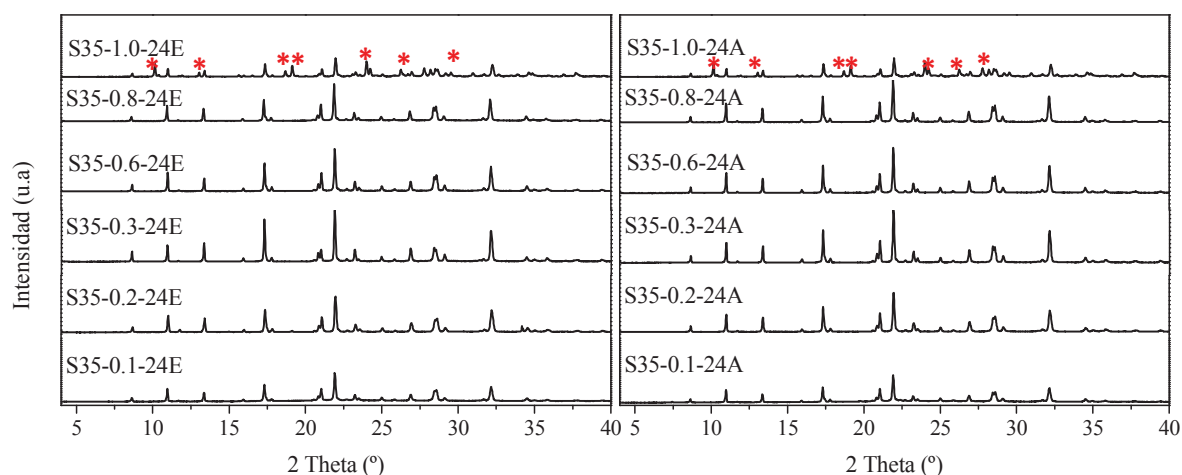


Figura 4.1. Difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil con distintas proporciones molares de silicio en los geles de síntesis.
*Picos que no corresponden al patrón de LEV

Para el estudio del tamaño y la morfología de los cristales se empleó la microscopía electrónica de barrido (SEM). Los materiales preparados tanto en estático como con agitación utilizando una proporción molar de silicio en el gel de 0.1 tienen un tamaño ligeramente menor que aquellos obtenidos con otras composiciones (Fig.4.2). Además, en las muestras con menores proporciones molares de silicio en el gel, se observa una cantidad mayor de partículas de morfología irregular que podrían asociarse a material no cristalino (Fig.4.2).

La rotación durante el proceso de cristalización de los materiales no causa cambios relevantes en el tamaño de los cristales. Sin embargo, para algunas composiciones en concreto, el uso de rotación durante la síntesis provoca cambios notables en la morfología de los cristales. Concretamente, la muestra preparada con una proporción molar de silicio en el gel de 0.3, consta de cristales con dos morfologías diferentes dependiendo de si los autoclaves rotan o no. Por una parte están los cristales de hábito romboédrico típicos del SAPO-35, pero también aparecen cristales con morfología de tipo acicular. Los cristales aciculares son de un tamaño considerablemente menor que los romboédricos (Fig.4.2). En el intervalo de proporción molar de silicio en el gel

comprendido entre 0.3 y 0.8, se observa que al aumentar la proporción molar de silicio en los geles de síntesis, se obtienen cristales paulatinamente más intercrecidos. Así, los cristales preparados con una proporción de silicio de 0.3 tienen una superficie mucho más lisa que aquellos obtenidos con una proporción molar de silicio de 0.8.

Los cristales con distintas morfologías que se obtienen cuando la síntesis se lleva a cabo empleando una proporción molar de Si/Al en el gel de 0.3 y agitación durante la cristalización (muestra S35-0.35-24A) se separarán tal y como se detalla en la sección próxima (Capítulo 4, Sección 4.2.3).

Para evaluar la acidez, la capacidad de adsorción y la actividad catalítica de los materiales es necesario eliminar, calcinando las muestras, la materia orgánica ocluida en el interior de la red inorgánica. El proceso de calcinación de los materiales se lleva a cabo tal y como se detalla en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.3.). Para comprobar que la calcinación ha sido completa y que no quedan restos de agente director de estructura en el interior de los canales y cavidades de los materiales, se llevan a cabo estudios de análisis térmico gravimétrico de las muestras antes y después de su calcinación (Fig.4.3). A partir de los análisis de las muestras antes de su calcinación puede comprobarse la incorporación del agente director de estructura (Fig.4.3.A). La eliminación de los compuestos retenidos tiene lugar en distintas etapas. La primera pérdida de peso (a temperatura inferior a entre 150 y 200°C) corresponde con la desorción del agua fisisorbida en los canales y cavidades de la red. A temperaturas más altas se registran las pérdidas correspondientes a la descomposición y oxidación del material orgánico. Dichas pérdidas se producen a temperaturas relativamente altas en comparación con lo observado en otros materiales SAPO [13]. La pérdida de peso registrada a temperaturas en torno a 500°C puede asociarse con la descomposición térmica y oxidación del ADE, mientras que la última pérdida a temperaturas en el rango 600-850°C se puede relacionar con la combustión de restos orgánicos fuertemente retenidos en el interior del material. Los valores de pérdida de peso se cuantifican y se recogen en la Tabla 4.5. A medida que aumenta la cantidad de silicio en los sólidos aumenta la cantidad de orgánico que se incorpora. En la Figura 4.3.B se aprecia que todas las muestras han perdido toda la materia orgánica después de la calcinación, apareciendo en los perfiles de TGA solamente la pérdida correspondiente al agua fisisorbida. La cantidad de agua retenida en las muestras calcinadas es notablemente mayor en las muestras calcinadas que en las muestras sin calcinar. Dado que no se mantienen las muestras en una atmósfera controlada antes de los análisis, no es posible asociar la cantidad de agua a la hidrofiliidad del material.

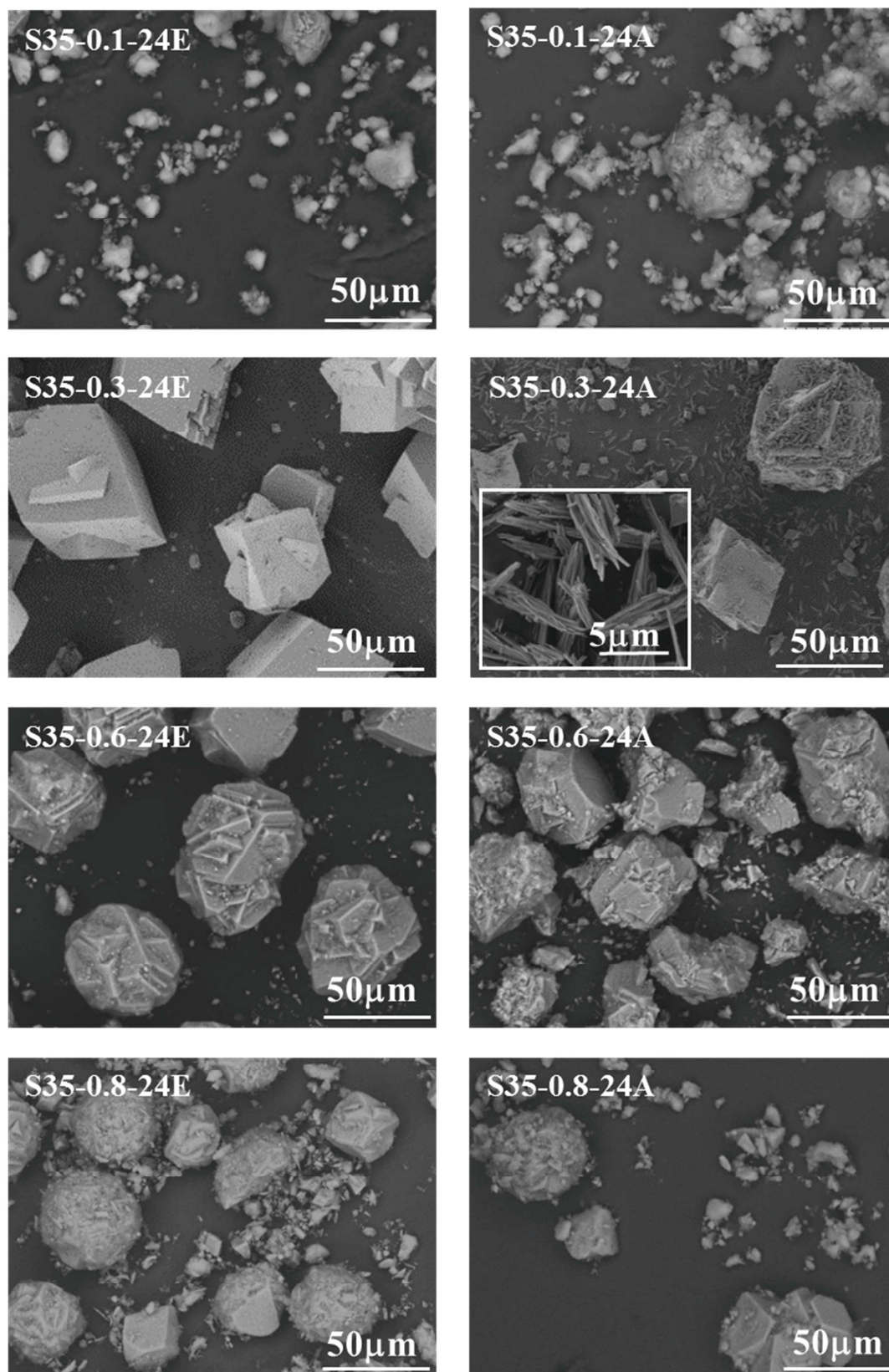


Figura 4.2. Micrografías SEM de las muestras SAPO-35 preparadas con distintas proporciones molares de silicio con y sin agitación.

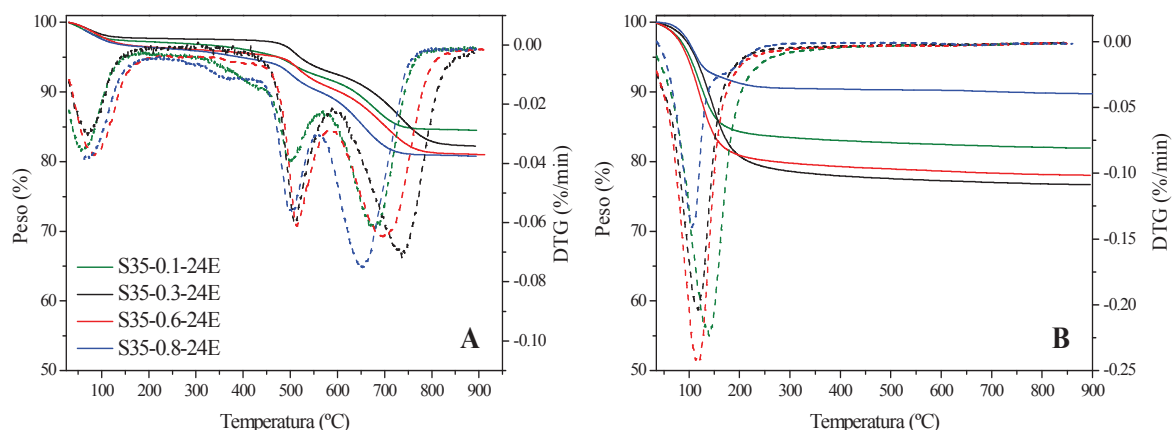


Figura 4.3. Análisis termogravimétrico de las muestras preparadas en la estufa con distintas cantidades de silicio. A: Muestras antes de su calcinación. B: Muestras calcinadas. Se representan los perfiles de TGA con líneas continuas y sus derivadas en líneas discontinuas.

Tabla 4.5. Porcentaje de las pérdidas de peso en distintos intervalos de temperatura calculados a partir de los Análisis Termogravimétricos.

Muestra	Pérdida de Peso (%)			% Peso (II+III)
	I ($T < 250^{\circ}\text{C}$)	II ($200 < T < 570^{\circ}\text{C}$)	III ($T > 570^{\circ}\text{C}$)	
S35-0.1-24E	2.9	5.0	7.8	12.7
S35-0.3-24E	2.4	4.5	10.5	15.0
S35-0.6-24E	3.7	5.2	10.0	15.2
S35-0.8-24E	3.8	6.4	8.9	15.3

Las muestras calcinadas se caracterizan por difracción de rayos X para comprobar si el material ha sufrido alteraciones en su estructura cristalina durante el tratamiento térmico. En los difractogramas, las muestras mantienen el patrón de levinita para todas las composiciones y condiciones de síntesis ensayadas (Fig.4.4). La intensidad de los picos es ligeramente más baja que en el caso de los materiales antes de su calcinación, pero todas las muestras conservan una cristalinidad razonablemente alta.

Las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de los materiales calcinados se evaluaron por medidas de adsorción-desorción de nitrógeno. En general, las isothermas de los materiales son de tipo I según la IUPAC, características de materiales microporosos (Fig.4.5). En algunos casos, se pueden obtener isothermas combinadas de tipo I y IV, con mayor pendiente a valores medios de presión relativa y ciclos de histéresis a valores de presión relativa alta, correspondientes, probablemente,

a porosidad intracrystalina en el rango de los meso-macroporos. Concretamente la muestra preparada con una proporción de molar de silicio en el gel de 0.1 presenta una isoterma notablemente diferente al resto.

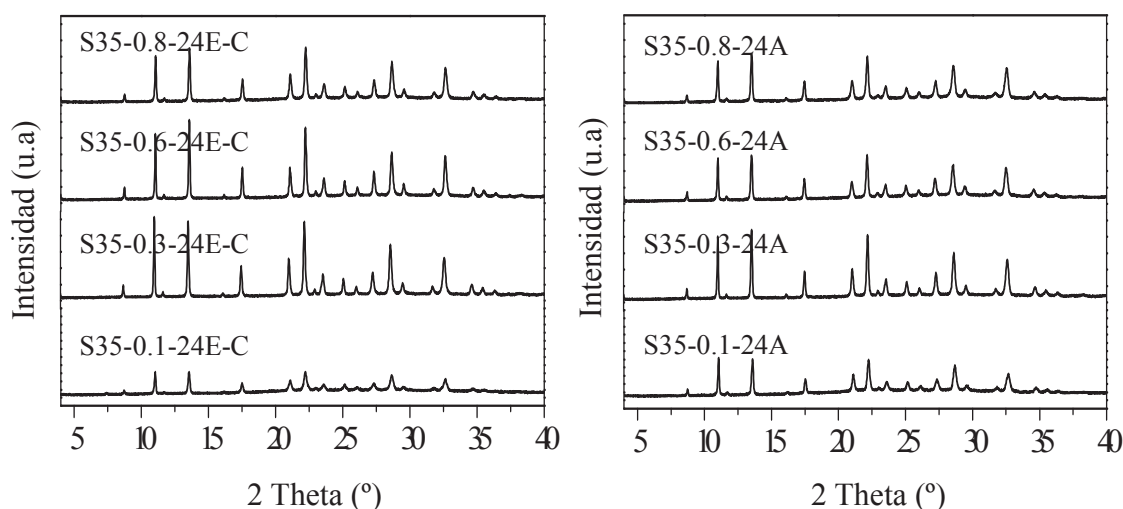


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 calcinadas.

La muestra preparada con una proporción de silicio de 0.3 es la que presenta mayores diferencias en las isotermas cuando se prepara con o sin agitación. Gracias a las micrografías SEM (Fig.4.2) se sabe que, de hecho, para dicha muestra, la agitación durante la cristalización tiene también un efecto más pronunciado en el tamaño y la forma de los cristales obtenidos. Los datos de área específica y volumen de poro, calculados a partir de las isotermas, se recogen en la Tabla 4.6. A pesar de las limitaciones de esta técnica empleada en materiales microporosos, se puede observar que las muestras de SAPO-35 tienen valores de área superficial BET en el rango 227-514m²/g. Las muestras S35-0.3-24E y S35-0.3-24A tienen valores de superficie externa marcadamente menores que el resto de las muestras analizadas, lo que puede ser debido a que los cristales de dichas muestras presentan un crecimiento más regular, sin intercrecimientos. Así, al ser la superficie de los cristales más lisa, el área externa de cada cristal es menor.

Tabla 4.6. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 sintetizadas con distintas cantidades de silicio con y sin agitación, después de la calcinación.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.1-24E	389	49	0.15	0.29
S35-0.1-24A	249	40	0.09	0.28
S35-0.3-24E	376	1	0.16	0.01
S35-0.3-24A	447	5	0.20	0.02
S35-0.6-24E	514	20	0.21	0.05
S35-0.6-24A	430	24	0.18	0.09
S35-0.8-24E	361	18	0.15	0.08
S35-0.8-24A	227	25	0.11	0.10

Por otra parte, la muestra S35-0.1-24E tiene un valor de superficie no microporosa notablemente mayor que el resto. Teniendo en cuenta la existencia de partículas no claramente cristalinas en dicha muestra (Fig.4.2), es posible que ese, junto al menor tamaño de los cristales en la muestra, sea el origen de dicho valor de superficie.

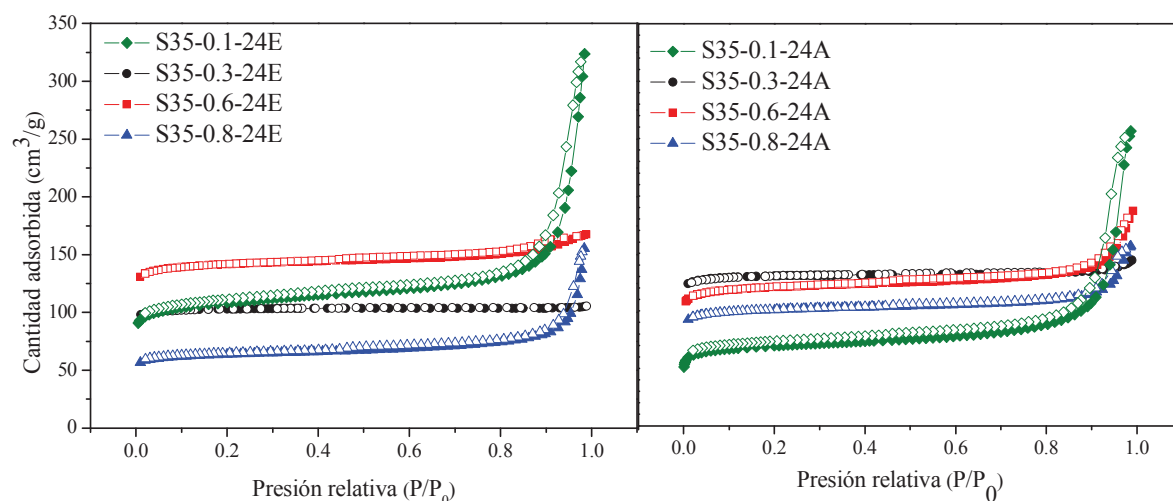


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-35 calcinadas. Los símbolos rellenos corresponden a la rama de adsorción, mientras que los símbolos vacíos son los que representan la rama de desorción.

El contenido de silicio tiene una especial importancia en la acidez y el comportamiento catalítico de los materiales SAPO [6]. La cantidad de silicio

incorporada a los materiales preparados en esta sección se determina por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Exceptuando las muestras S35-0.1-24E y S35-0.1-24A, la proporción Si/(Si+Al+P) de los sólidos es similar a la de los geles correspondientes (Tabla 4.7). Así, a excepción de en las citadas muestras, la cantidad de silicio que se incorpora a los sólidos aumenta al aumentar la proporción molar de silicio en los geles correspondientes. En las dos muestras preparadas con una proporción molar de silicio en el gel de 0.1, la cantidad de silicio medida en el sólido es mucho mayor que la que debería incorporarse de acuerdo a la composición del gel de partida. A la vista de estos datos, la hipótesis planteada sobre que las muestras preparadas con dicha proporción de silicio tienen una importante cantidad de material amorfo, se refuerza, asumiéndose que dicho material amorfo puede ser principalmente silíceo. Es decir, puede plantearse que una pequeña proporción del silicio incorporado al gel se combine con los óxidos de aluminio y fósforo para formar el silicoaluminofosfato mientras que todo el óxido de silicio restante permanece como sólido amorfo, detectándose así una cantidad de silicio en el sólido mucho mayor a la que correspondería a un SAPO preparado con esa composición en el gel.

Tabla 4.7. Análisis químico elemental de las muestras de SAPO-35 calcinadas

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-0.1-24E	Si _{0.44} Al _{0.22} P _{0.34} O ₂	0.02	0.44	18.0
S35-0.1-24A	Si _{0.42} Al _{0.33} P _{0.25} O ₂	0.02	0.42	17.2
S35-0.3-24E	Si _{0.07} Al _{0.49} P _{0.44} O ₂	0.07	0.07	1.0
S35-0.3-24A	Si _{0.08} Al _{0.49} P _{0.43} O ₂	0.07	0.08	1.1
S35-0.6-24E	Si _{0.14} Al _{0.46} P _{0.40} O ₂	0.13	0.14	1.1
S35-0.6-24A	Si _{0.14} Al _{0.45} P _{0.41} O ₂	0.13	0.15	1.2
S35-0.8-24E	Si _{0.18} Al _{0.44} P _{0.38} O ₂	0.17	0.18	1.1
S35-0.8-24A	Si _{0.21} Al _{0.43} P _{0.36} O ₂	0.17	0.21	1.3

**El valor de silicio incorporado se define como la relación $[Si/(Si+Al+P)]_{Sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{Gel}$.*

El contenido de silicio se relaciona con la acidez de los materiales SAPO. Sin embargo, los átomos de silicio pueden incorporarse a la red AlPO₄ sustituyendo a un átomo de fósforo (mecanismo de sustitución SM2) y dejando cada átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de aluminio en la red, o bien pueden incorporarse

sustituyendo a un par de átomos Al+P vecinos (mecanismo de sustitución SM3) formando diferentes entornos de silicio.

La resonancia magnética nuclear de silicio, ^{29}Si CP/MAS RMN se ha empleado para determinar los distintos entornos de silicio presentes en los catalizadores obtenidos en diferentes condiciones de síntesis (Fig.4.6).

En el espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN aparecen varias señales entre -80 y -115 ppm. Al aumentar el número “n”, es decir, el número de aluminios coordinados a un silicio, se produce un desplazamiento de la señal hacia campos menores. Así, las señales a -89 ppm se atribuyen a los entornos Si(4Al), y las señales a -110 ppm a los entornos Si(0Al). Las señales correspondientes al resto de los entornos, aparecerán a valores de desplazamiento químico entre los dos anteriores tal y como se indica en el propio espectro de resonancia (Fig.4.6). En los espectros de todas las muestras estudiadas aparece una señal de resonancia principal centrada en -89ppm. Es decir, el entorno mayoritario es, en este caso, de silicio aislado, rodeado por cuatro aluminios en la segunda esfera de coordinación. Sin embargo, al incorporarse paulatinamente mayores cantidades de silicio, se observan hombros correspondientes a las señales de otros entornos posibles (Fig.4.6). Esto implica que al introducir cantidades mayores de silicio en los sólidos microporosos, se fuerza la incorporación de dichos átomos vía el mecanismo de sustitución por pares (SM3) generándose menos de un centro ácido por cada átomo de silicio incorporado y centros ácidos de distinta fortaleza ácida. Además, en las muestras sintetizadas con agitación se observa en todos los casos que hay proporcionalmente más silicio en entornos con menor número de átomos de aluminio vecinos, indicando una mayor contribución del mecanismo de sustitución por pares.

De este modo, se puede concluir de los análisis de resonancia magnética nuclear que, como era de esperar, dependiendo de la cantidad de silicio que se incorpora al sólido la proporción de silicio en cada uno de los posibles entornos en el material es diferente.

El espectro de la muestra preparada con proporción molar de silicio en el gel de síntesis de 0.1 es marcadamente diferente al resto. En ella, la señal principal está centrada en -100ppm, que correspondería a entornos de silicio Si(2Al). Sin embargo, dado que a concentraciones bajas de silicio se favorecen los entornos aislados, y teniendo en cuenta las observaciones anteriores sobre la muestra S35-0.1-24E, este espectro puede asociarse a la presencia de una elevada proporción de sílice amorfa, predominando las resonancias correspondientes a especies de silicio Q4 (con cuatro enlaces siloxano), Q3 (con un grupo silanol) y Q2 (con grupos silanol geminales).

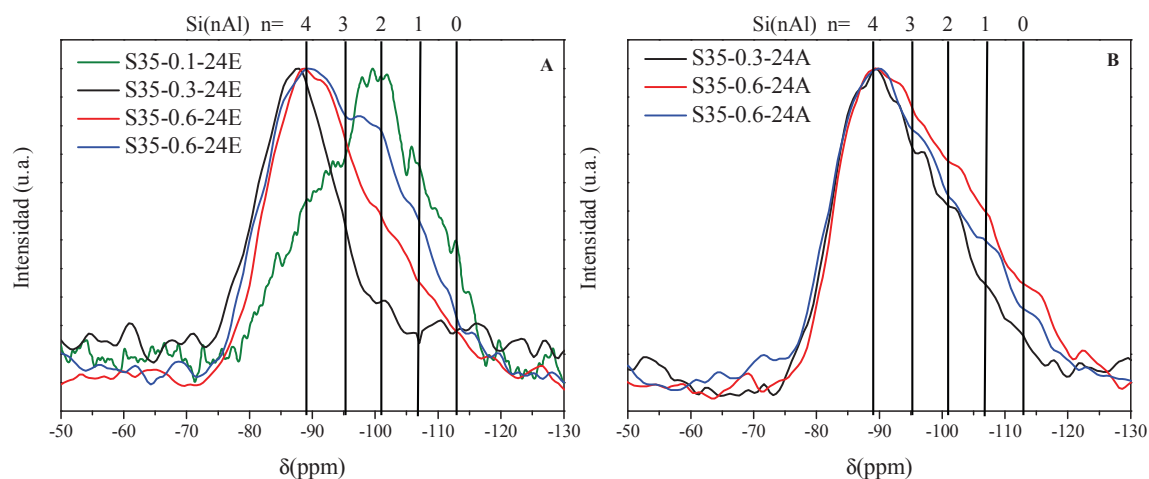


Figura 4.6. A: Espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras de SAPO-35 calcinadas preparadas A con y sin rotación de los autoclaves. B: Espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras con distintas cantidades de silicio preparadas en estático.

En una segunda serie de experimentos, con la intención de reducir el tamaño de cristal de los materiales SAPO-35 obtenidos, se ha probado a llevar a cabo la síntesis manteniendo fija la composición de los geles (con una proporción molar de silicio $x=0.6$) pero variando la temperatura de síntesis. Cuando se utilizó una temperatura menor de 200°C , se alargaron los tiempos de síntesis asumiendo que la cristalización será más lenta. Por el mismo razonamiento, cuando se emplearon temperaturas mayores, los autoclaves se sacaron a tiempos de síntesis más cortos. Así se prepararon las muestras S35-0.6-180-24E a S35-0.6-180-72E y las muestras S35-0.6-210-4E a S35-0.6-210-12E (Tabla 4.1).

La estructura de las muestras preparadas con diferentes temperaturas se estudia por difracción de rayos X. Los patrones de difracción de las muestras preparadas con la misma composición en el gel pero distintas temperaturas presentan en todos los casos algunos picos a la fase AFI, que está presente en sólidos como impureza (Fig.4.7). Las impurezas de la fase AFI son más destacadas en los materiales preparados a 180°C que en los preparados a 210°C , y la intensidad de los picos asociados a ella, aumenta para las dos temperaturas al aumentar los tiempos de síntesis.

En conclusión, cuando se emplea hidróxido de aluminio y aerosil, es necesario mantener la temperatura a 200°C en la cristalización para obtener levinita pura, favoreciéndose la cristalización de la fase **AFI** a mayores y menores temperaturas de síntesis.

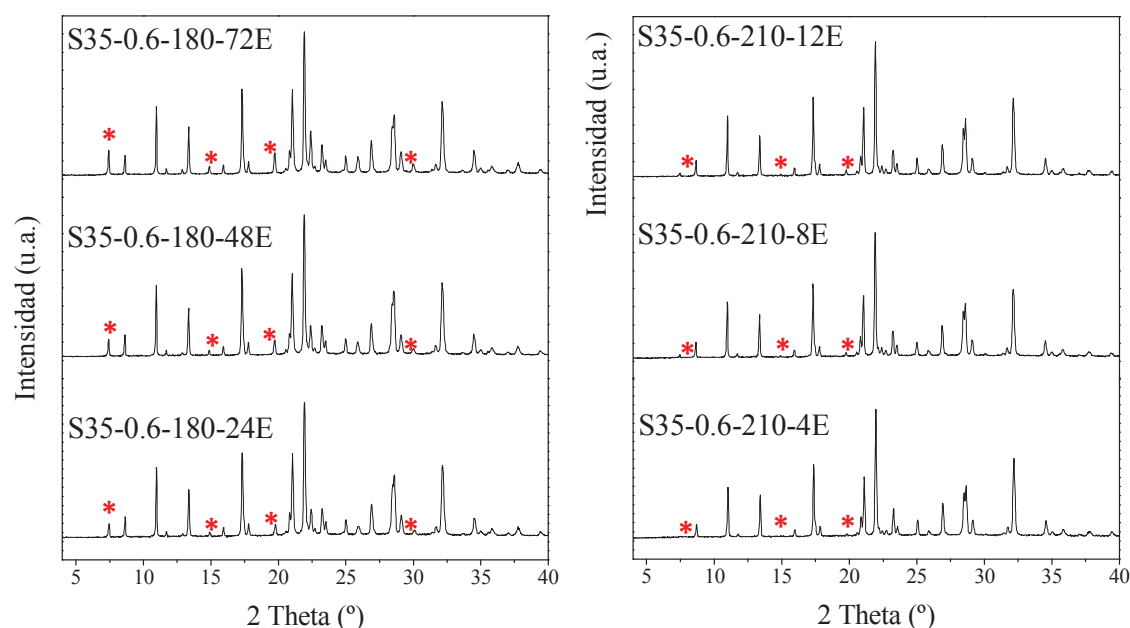


Figura 4.7. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas a 180 y 210°C.
*Picos que no corresponden con el patrón teórico de la levinita.

Finalmente, se preparó una serie de materiales SAPO-35 utilizando microondas como fuente de calefacción tratando de obtener materiales con menor tamaño de cristal. En cuanto a las muestras agrupadas en esta última serie, en primer lugar se llevó a cabo una cinética de síntesis con una composición fija (muestras S35-0.6-1MW a S35-0.6-4MW) para determinar el tiempo de síntesis óptimo, y posteriormente se varió la composición de los geles manteniendo constante el tiempo de síntesis seleccionado (1h) tal y como se indica en la Tabla 4.1. Las muestras preparadas con una proporción molar de silicio en el gel de 0.6 cristalizadas en el microondas a tiempos de 1, 2, 4 y 6 horas se caracterizaron por difracción de rayos X. A todos los tiempos ensayados las muestras presentan patrones de difracción correspondientes al patrón de levinita (Fig.4.8) [14]. De ese modo, al no existir entre las muestras diferencias remarcables de cristalinidad, se seleccionó como tiempo de síntesis 1 hora, tratando de prevenir el crecimiento innecesario de los cristales que pudiera tener lugar por un tiempo de síntesis más largo. Los patrones de difracción de los materiales preparados con distintas proporciones de silicio en los geles de síntesis y cristalizados durante una hora también corresponden con el patrón de levinita. Al calcinar dichos materiales se mantiene la estructura cristalina aunque se produce una pequeña pérdida de cristalinidad que provoca una disminución en la intensidad de los picos de difracción (Fig.4.8).

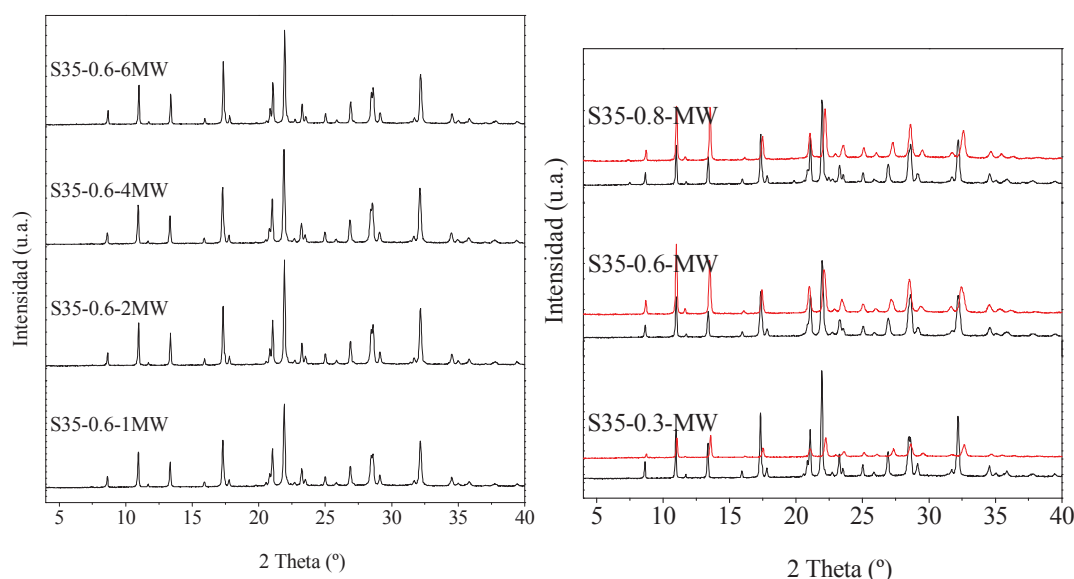


Figura 4.8. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas en el horno de microondas. **Izquierda:** Cinética de síntesis. **Derecha:** Muestras preparadas con distintas cantidades de silicio en los geles. Los difractogramas rojos corresponden a las muestras calcinadas y los negros a las muestras sin calcinar.

Para estudiar el efecto que tiene el llevar a cabo la síntesis asistida por microondas en el tamaño de cristal de las muestras obtenidas, se utiliza la microscopía electrónica de barrido. Para todas las composiciones se observa una mayor o menor reducción en el tamaño de cristal (Fig.4.9). La magnitud de dicho efecto de reducción varía dependiendo de la composición de la muestra. En el caso concreto de la muestra S35-0.3MW se obtiene una distribución de tamaño de cristal heterogénea, además de cristales con intercrecimientos y otros con una superficie más plana. Los cristales de la muestra S35-0.6MW presentan una importante reducción con respecto a los obtenidos cuando se lleva a cabo la síntesis en una estufa convencional (Fig.4.2, Fig.4.6), siendo estos últimos de un tamaño cercano a los 10 μ m mientras que los primeros son de unos 55 μ m. Finalmente, se comprueba que el efecto de reducción del tamaño cristalino debido al empleo del horno de microondas es muy ligero para las muestras obtenidas de geles con una proporción de silicio en el gel de 0.8. Aunque se obtienen cristales más regulares y con menos intercrecimientos en comparación con los obtenidos en la estufa, el tamaño no se reduce notablemente.

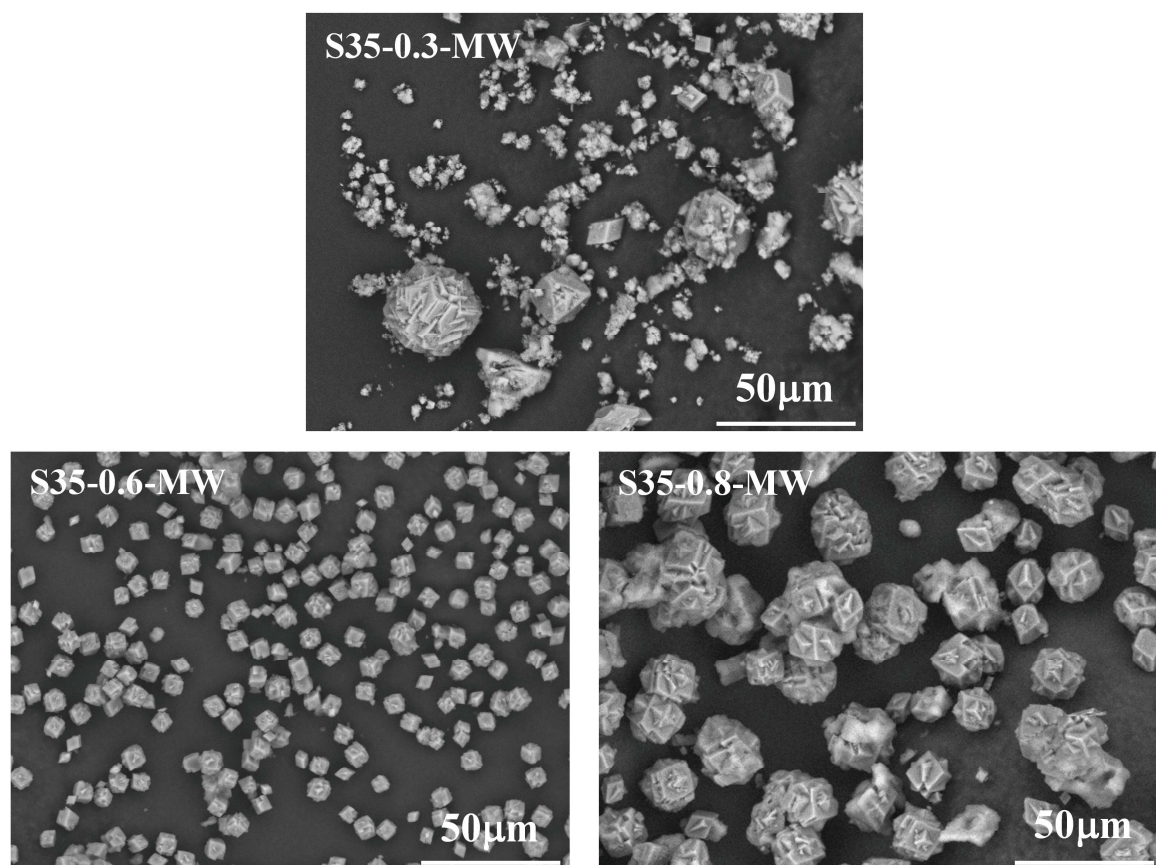
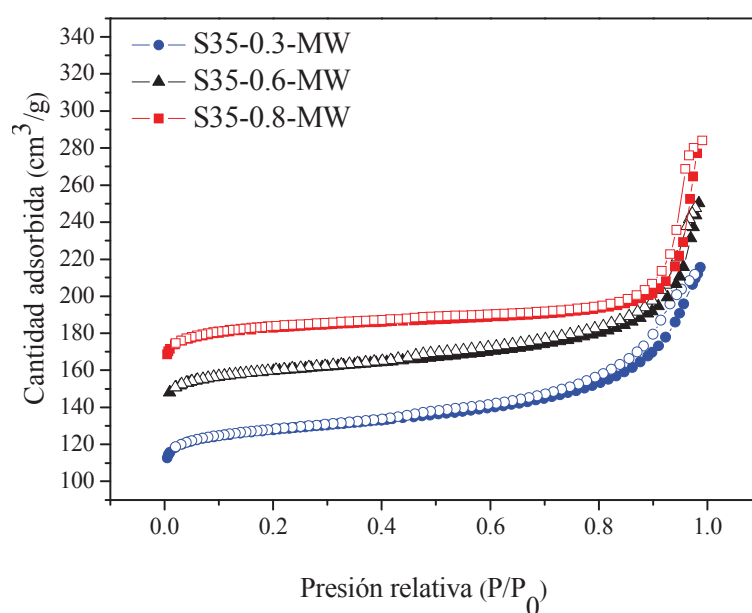


Figura 4.9. Micrografías SEM de las muestras SAPO-35 sintetizadas con distintas composiciones en el horno de microondas.

Los materiales calcinados fueron analizados por adsorción-desorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales y su capacidad de adsorción. Todos los materiales presentan isothermas de tipo I, que corresponden según la IUPAC a materiales microporosos [15] (Fig.4.10). Sin embargo, la muestra S35-0.3MW tiene una pendiente ligeramente mayor a presiones relativas intermedias lo que podría asociarse con un valor de superficie y volumen no microporosos algo mayor (Tabla 4.8). Así mismo, las isothermas presentan, a presiones relativas altas, pequeños ciclos de histéresis. Esto puede estar originado por la presencia de cierta mesoporosidad en las muestras o bien por que haya volumen intracrystalino en el rango de los mesoporosos originado por los intercrecimientos o los aglomerados de cristales. Los datos de volumen de poro y área específica, calculados a partir de las isothermas, se presentan en la Tabla 4.8. Las muestras tienen una superficie específica de en torno a 450-510 m²/g, con valores de superficie externa de en torno a 50-60 m²/g.

Tabla 4.8. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 sintetizadas con distintas cantidades de silicio en el microondas

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.3-MW	456	61	0.17	0.16
S35-0.6-MW	423	52	0.16	0.14
S35-0.8MW	511	56	0.20	0.14

**Figura 4.10.** Isotermas de las muestras SAPO-35 preparadas en el horno de microondas

La cantidad de silicio incorporada a los materiales SAPO-35 se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Al igual que se observaba en las muestras preparadas en la estufa, la cantidad de silicio que se incorpora en los sólidos es cercana a la proporción molar de silicio en los geles (Tabla 4.9). El hecho de que la síntesis se haya llevado a cabo en un horno de microondas parece que no afecta a la composición química de los sólidos inorgánicos. Por otra parte, para estudiar el tipo de sustitución que tiene lugar en el material y los entornos de silicio formados se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear de silicio ²⁹Si CP/MAS RMN. En todos los casos aparece una banda ancha en el intervalo de desplazamientos químicos -85 a -110 (Fig.4.11). Como ya se ha comentado anteriormente, dicha banda se debe a los desplazamientos químicos correspondientes a los diferentes entornos de silicio. A medida que el silicio incorporado en los geles de síntesis es mayor, la

participación de entornos diferentes a Si(4Al) aumenta (Fig.4.11). Es decir, el mecanismo de sustitución por pares (SM3) se ve favorecido para geles ricos en silicio. Así, en la muestra S35-0.8-MW se forma una notable cantidad de entornos distintos de Si(4Al), desde Si(3Al) a Si(0Al), lo que indica la presencia de islas de silicio (Fig.4.11). La formación de este tipo de entornos se favorece, a igual cantidad de silicio en el gel, cuando la síntesis es asistida por microondas. Cuando estas muestras se comparan con las análogas preparadas en la estufa, se observa que claramente, la proporción de entornos de silicio diferentes de Si(4Al) es menor en las muestras sintetizadas en estufa.

Tabla 4.9. Análisis químico elemental de las muestras preparadas en microondas calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-0.3-MW	$\text{Si}_{0.06}\text{Al}_{0.53}\text{P}_{0.41}\text{O}_2$	0.07	0.06	0.9
S35-0.6-MW	$\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.15	1.2
S35-0.8MW	$\text{Si}_{0.20}\text{Al}_{0.42}\text{P}_{0.38}\text{O}_2$	0.17	0.20	1.2

*El valor de silicio incorporado se define como la relación $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Sólido}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Gel}}$.

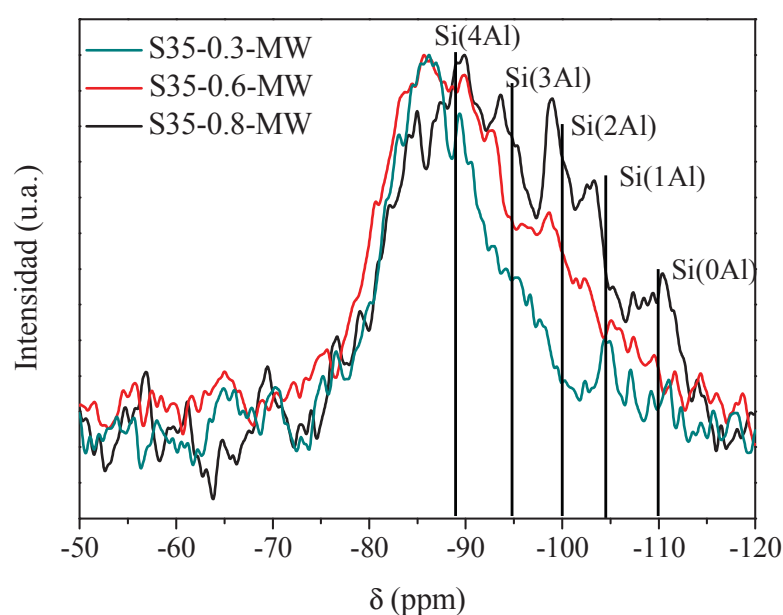


Figura 4.11. Espectros ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras de SAPO-35 sintetizadas en el horno de microondas.

4.2.2.2. SAPO-35 preparado con isopropóxido de aluminio y Lúdox

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos en las distintas condiciones recogidas en la Tabla 4.2 se presentan en las Figuras 4.12 a 4.14. En la Figura 4.12 se muestran los patrones de difracción de las muestras preparadas con la misma composición de gel empleada en las sintetizadas con hidróxido de aluminio, pero variando las fuentes de los elementos que forman la red (muestras S-ISO-0.6-1-24E y S-ISO-0.6-1-24A). Se observa que en ninguno de los casos se obtiene SAPO-35 como fase pura, sino que, cuando se prepara el material con agitación (S-ISO-0.6-1-24A) se obtienen picos de baja intensidad, lo que indica que apenas se ha formado material cristalino. Por otra parte, cuando se prepara en estático (S-ISO-0.6-24E), se obtiene fase **LEV** mezclada con picos correspondientes a **AFI**. Para obtener SAPO-35 como fase **LEV** pura es necesaria la preparación de geles más diluidos. Así, las muestras preparadas con una mayor proporción de agua en el gel (S-ISO-0.6-24A y S-ISO-0.6-24E), tienen patrones de difracción correspondientes al SAPO-35. De ese modo, el resto de las muestras del apartado se sintetizan a partir de geles ligeramente más diluidos. Ni la variación del contenido de silicio en los geles ni la reducción de la temperatura de síntesis causan cambios relevantes en los patrones de difracción de los materiales tal y como se aprecia en los patrones de las muestras preparadas aplicando esas variaciones (Fig.4.12), presentando dichas muestras patrones correspondientes a la fase **LEV**.

Tal y como se muestra en la Fig.4.13, las variaciones en la composición del gel consistentes en el aumento proporcional de la cantidad de ácido ortofosfórico y de agente director de estructura que se incorporan en los geles hacen que no se obtenga SAPO-35. Tanto cuando la síntesis se lleva a cabo en estático como cuando se hace con agitación, el patrón de rayos X de las muestras consiste simplemente en un pico de difracción a ángulo bajo. Es razonable asociarlos a fases ordenadas de forma laminar con espacios entre las láminas que originan ese tipo de patrones de difracción. Por lo tanto, no se probó a llevar a cabo síntesis con geles en cuyas composiciones se aumentara más la cantidad de ácido ortofosfórico y de agente director de estructura.

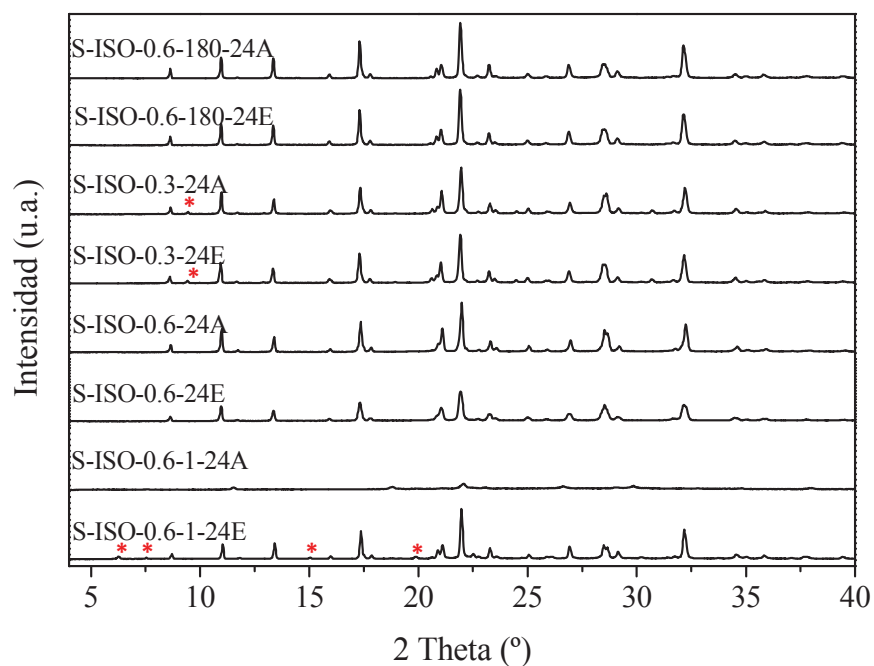


Figura 4.12. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-35 obtenidos en las condiciones de síntesis recogidas en la Tabla 4.2. *Picos que no corresponden al patrón de levinita, sino que se asocian con la fase **AFI**.

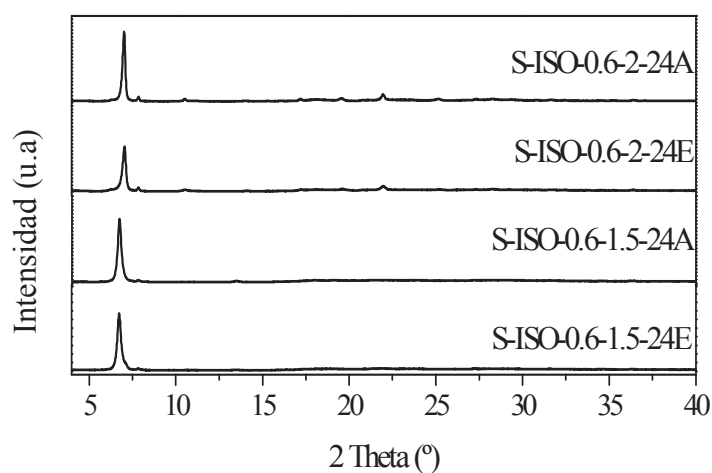


Figura 4.13. Difractogramas de rayos X de los materiales obtenidos variando las proporciones de ácido fosfórico y agente director de estructura.

Finalmente, se presentan en la Figura 4.14 los difractogramas de las muestras obtenidas empleando isopropóxido de aluminio y Lúdox como fuentes de aluminio y silicio de la red y calefacción por microondas. Los sólidos se prepararon tal y como se

indica en la Tabla 4.2: se estudió la misma composición a tres temperaturas de síntesis diferentes (160, 180 y 200°C) y para cada una de las temperaturas se sacaron autoclaves a dos tiempos diferentes (2 y 6h). Las muestras preparadas a 200°C tienen patrones de difracción con picos correspondientes tanto a **LEV** como a **AFI**. A tiempos de síntesis más largos (6h) se favorece la existencia de una mayor proporción de picos de **LEV**, mientras que para tiempos cortos (2h), se obtiene un difractograma correspondiente a la estructura **AFI** con pequeñas impurezas de **LEV**. Cuando la temperatura empleada para la síntesis es de 180°C, para los dos tiempos ensayados se obtiene **AFI** como fase pura. Finalmente, a 160°C no hay ningún pico de difracción registrado. Es decir, en las condiciones de síntesis probadas con horno de microondas, no se obtiene ningún material cristalino con fase **LEV** pura (Fig.4.14).

En resumen, sólo es posible obtener SAPO-35 como fase pura cuando las muestras se preparan en la estufa a 180 y 200°C a partir de geles ligeramente diluidos (muestras S-ISO-0.6-24E/A a S-ISO-0.3-24E/A y S-ISO-0.6-180-24E/A). De ese modo será para dichas muestras para las que se llevará a cabo una caracterización completa así como su posterior ensayo catalítico en la reacción MTO.

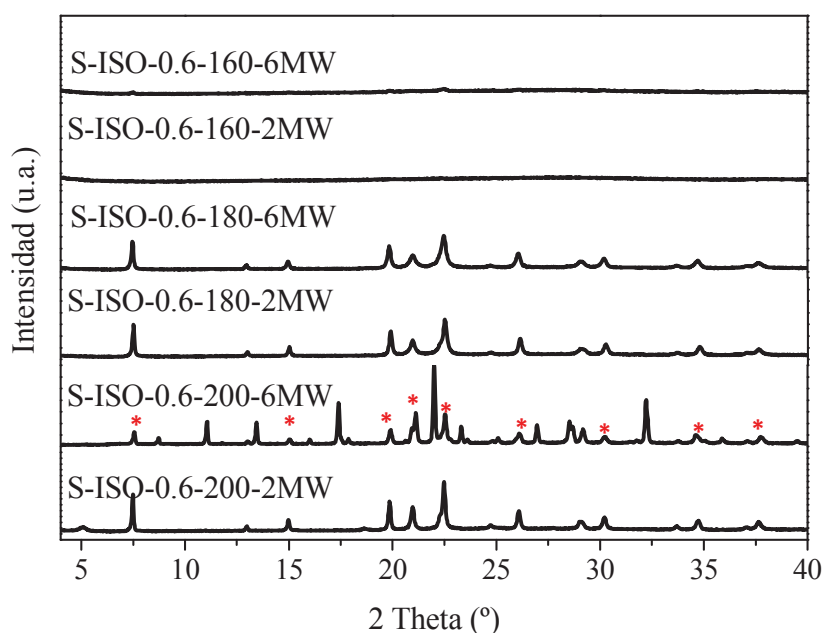


Figura 4.14. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-35 obtenidos utilizando microondas como fuente de calor para la síntesis. *Picos que corresponden con el patrón **AFI**.

La morfología de las muestras y el tamaño cristalino se estudió por microscopía electrónica de barrido (Fig.4.15). Se aprecia una diferencia importante en el tamaño de los cristales de SAPO-35 obtenidos en este apartado en comparación con los que se obtienen empleando hidróxido de aluminio y gel de sílice como fuentes de aluminio y silicio (Fig.4.2). Al reducir la proporción molar de silicio en el gel de 0.6 a 0.3 los cristales que se obtienen son de menor tamaño y menos regulares. Aun así, la cristalinidad del material obtenido es suficientemente alta, tal y como se aprecia en los difractogramas de rayos X (Fig.4.12). La reducción de la temperatura de síntesis hace que los cristales obtenidos tengan un tamaño ligeramente mayor. Puede plantearse que una menor temperatura ralentice el proceso de nucleación, de manera que el crecimiento cristalino sea relativamente más rápido, dando lugar a cristales de un tamaño mayor. No se aprecian diferencias morfológicas ni cambios importantes en el tamaño de los cristales cuando la síntesis se lleva a cabo en condiciones de cristalización estática o con agitación. Así, se seleccionan los materiales preparados en estático para su estudio comparativo.

Los materiales SAPO-35 se calcinaron a 550°C, tal y como se detalla en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.2), para eliminar el agente director de estructura de su interior y poder estudiar las propiedades ácidas y de adsorción del material así como su comportamiento catalítico. Previamente a su calcinación, los SAPO se caracterizaron por análisis termogravimétrico con la intención de verificar la incorporación del agente director de estructura en el material inorgánico. En el mismo sentido, una vez calcinadas las muestras se estudiaron por análisis termogravimétrico para confirmar la correcta eliminación del agente director de estructura del interior del material. Los perfiles de ATG de las muestras estudiadas antes y después del proceso de calcinación se presentan en la Figura 4.16. De igual modo que en las muestras preparadas en la sección anterior, se aprecian tres pérdidas de peso principales. La primera se registra a temperaturas menores de 250°C y se relaciona con la pérdida del agua adsorbida en la estructura cristalina. Posteriormente, entre 400 y 850°C se detectan dos etapas de pérdida de peso. La primera de esas etapas, a 500°C, puede atribuirse a la oxidación y desorción, tras su descomposición térmica, de las moléculas orgánicas menos retenidas. La última pérdida registrada se asocia a compuestos orgánicos más fuertemente retenidos.

Las muestras calcinadas se estudian por difracción de rayos X para corroborar que los sólidos mantienen la estructura cristalina después del tratamiento térmico al que se han sometido. Al comparar los difractogramas de las muestras antes y después de la calcinación, puede apreciarse que los picos característicos de la estructura se

mantienen aunque se registra un pequeño desplazamiento de los mismos hacia mayores valores de ángulo (Fig.4.17), que pone de manifiesto una cierta contracción de la celda unidad al eliminar el orgánico.

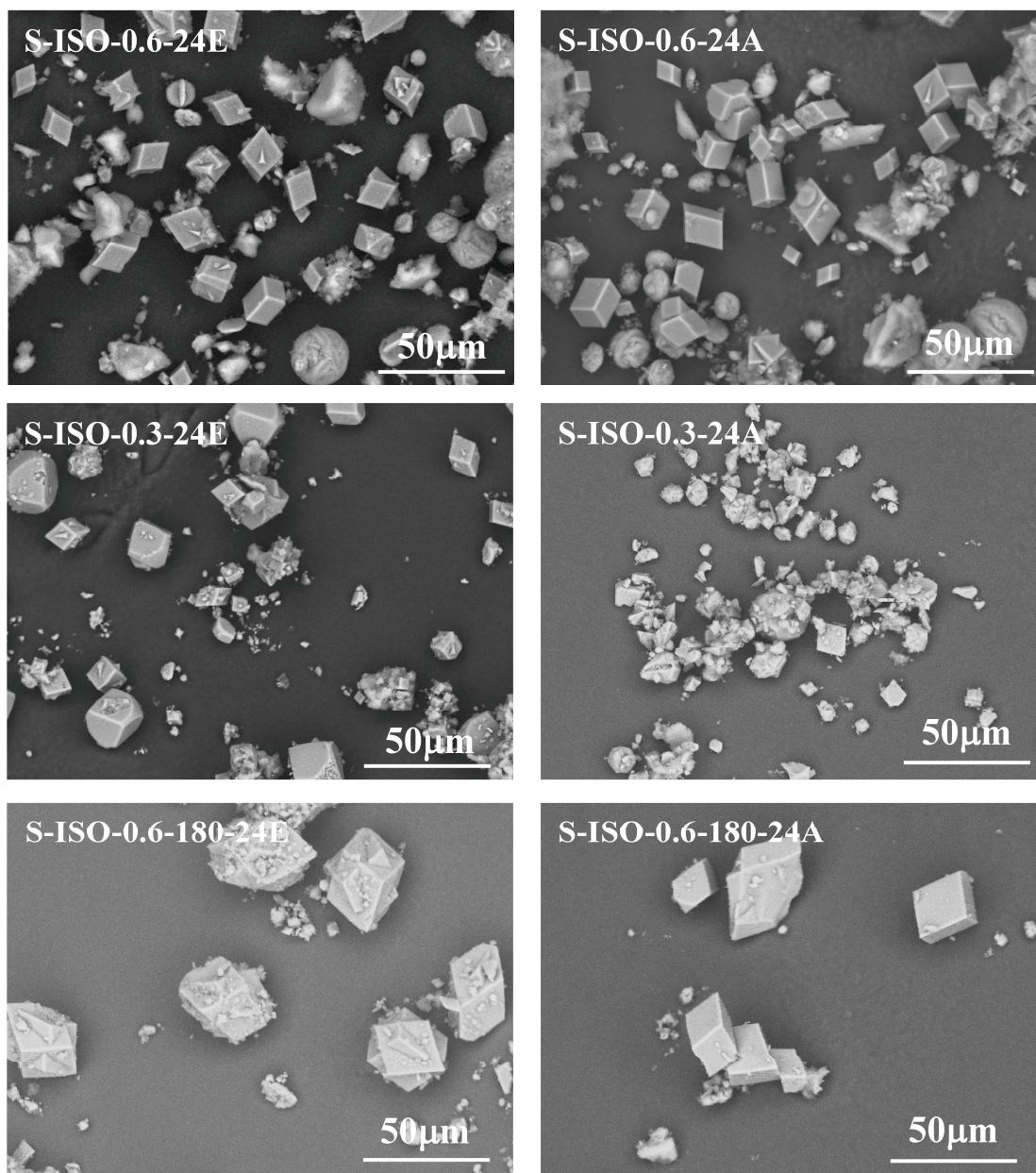


Figura 4.15. Micrografías SEM de las muestras SAPO-35 sintetizadas con distintas composiciones utilizando Isopropóxido de aluminio y Lúdox como fuentes de Al y Si a 180 y 200°C.

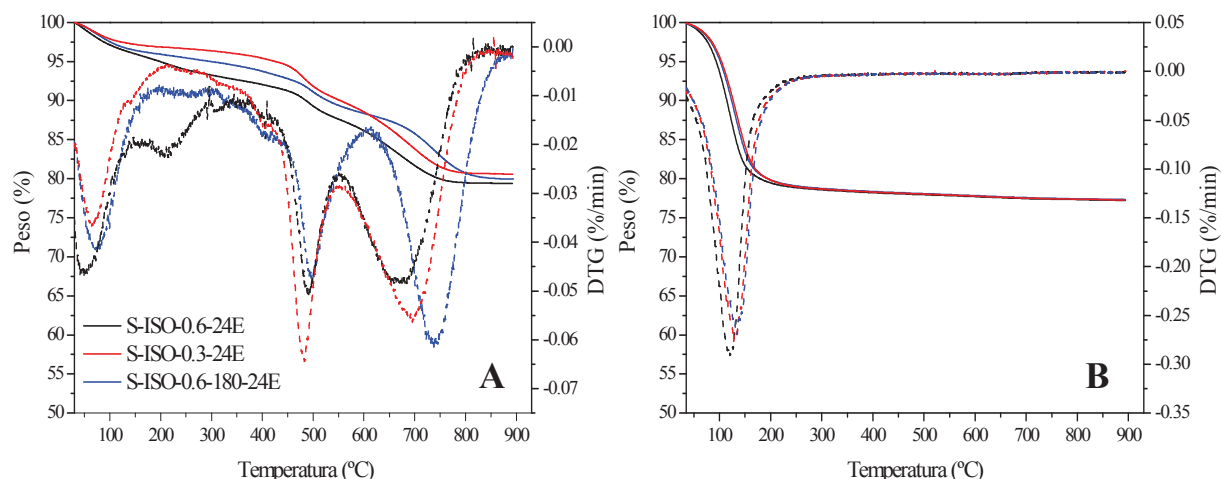


Figura 4.16. Análisis termogravimétrico de las muestras de SAPO-35 preparadas con isopropóxido de aluminio y Lúdox. A: Muestras antes de su calcinación. B: Muestras calcinadas. Se representan los perfiles de TGA con líneas continuas y sus derivadas en líneas discontinuas.

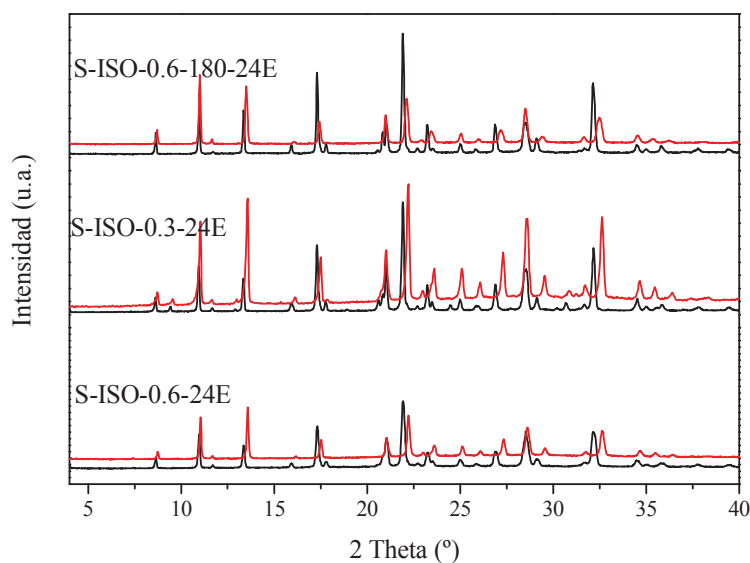


Figura 4.17. Difractogramas de rayos X de los materiales SAPO-35 preparados por cristalización en estático antes y después de su calcinación. Se marcan en color negro los difractogramas de las muestras sin calcinar, y en rojo los de las muestras calcinadas.

Los materiales calcinados fueron analizados por adsorción-desorción de nitrógeno para poder así determinar sus propiedades texturales y su capacidad de adsorción. A pesar de que las muestras presentan isothermas con forma similar a la definida como isoterma de tipo I según la IUPAC (Fig.4.18), características de materiales

microporosos, tienen algunas diferencias tanto entre sí como en comparación con la isoterma modelo de tipo I. La muestra S-ISO-0.3-24E tiene una isoterma más típicamente de tipo I, mientras que las otras dos muestras tienen pequeños ciclos de histéresis a valores de presión relativa medios y altos. En el caso de la muestra S-ISO-0.6-24E, existe un ciclo de histéresis a valores de presión relativa altos, asociable a porosidad intraparticular en el rango de los macroporos. Por otra parte, la muestra preparada a menor temperatura, S-ISO-0.6-180-24E, presenta un ciclo de histéresis a menores valores de presión relativa, lo que puede considerarse indicativo de la existencia de cierta mesoporosidad intra o intercristalina en dicha muestra. Los valores de volumen de poro y superficie específica se calculan a partir de las isothermas y se recogen en la Tabla 4.10. Tal y como era de esperar de acuerdo con el aspecto de las isothermas, la muestra S-ISO-0.3-24E presenta menores valores de volumen y superficie no microporosos. Del mismo modo, para las muestras cuyas isothermas poseían ciclos de histéresis a distintos valores de presión relativa, los valores calculados de área y volumen no microporosos son notablemente mayores (Tabla 4.10). Es de esperar que el hecho de que dichas muestras posean una mayor superficie no microporosa en comparación con las muestras preparadas con hidróxido de aluminio (Tabla 4.6) haga que se favorezca la difusión, mejorando sus propiedades como catalizador.

Tabla 4.10. Propiedades texturales de las muestras seleccionadas de SAPO-35 sintetizadas con isopropóxido de aluminio y Lúdox.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S-ISO-0.6-24E	464	51	0.18	0.26
S-ISO-0.3-24E	488	29	0.19	0.08
S-ISO-0.6-180-24E	524	45	0.20	0.13

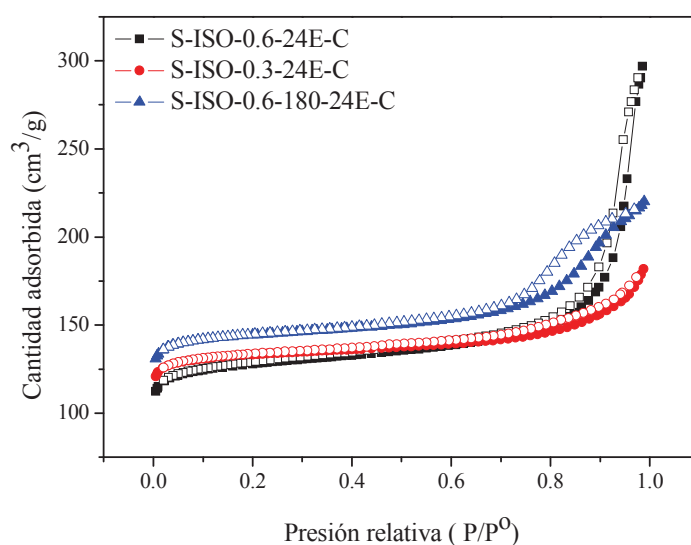


Figura 4.18. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de SAPO-35 después de su calcinación.

La cantidad de silicio que se incorpora en los sólidos se ha cuantificado por espectrometría de emisión atómica (ICP-OES). En todos los casos, la proporción molar de silicio incorporada en los materiales SAPO es similar a la de los geles de síntesis (Tabla 4.11). Aun así, cabe destacar que en las muestras preparadas a 200°C la incorporación de silicio, definida como $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{sólido}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Gel}}$, es mayor que en la muestra preparada a 180°C. Es decir, en las muestras preparadas a 200°C la proporción de silicio incorporada es ligeramente superior a la de los geles de partida, mientras que en la muestra preparada a 180°C la proporción es ligeramente menor.

En todos los casos la cantidad de fósforo disminuye en mayor proporción que la de aluminio al aumentar el contenido de silicio, lo que sugiere que el silicio se está incorporando preferentemente en posiciones de fósforo (mecanismo de sustitución SM2). Este hecho es especialmente relevante en el caso de la muestra S-ISO-0.6-180-24E, preparada a 180°C. A pesar de tener una mayor proporción molar de silicio que la muestra S-ISO-0.3-24E, lo que en principio favorecería el mecanismo de sustitución por pares reduciéndose la cantidad de aluminio, la proporción de aluminio es, en la muestra preparada a 180°C, la mayor de las tres, lo que lleva a pensar que es posible que exista cierta cantidad de aluminio extrarred o bien especies de alúmina en el sólido.

Tabla 4.11. Composición química de las muestras seleccionadas de SAPO-35 después de su calcinación

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S-ISO-0.6-24E	Si _{0.16} Al _{0.48} P _{0.35} O ₂	0.13	0.16	1.2
S-ISO-0.3-24E	Si _{0.09} Al _{0.52} P _{0.39} O ₂	0.07	0.09	1.3
S-ISO-0.6-180-24E	Si _{0.11} Al _{0.53} P _{0.36} O ₂	0.13	0.11	0.8

**El valor de silicio incorporado se define como la relación*

$$[Si/(Si+Al+P)]_{Sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{Gel}.$$

Para conocer exactamente el mecanismo de sustitución de silicio que tiene lugar en cada caso, se realizaron análisis de resonancia magnética nuclear de silicio de las tres muestras. Así, se podrán comparar los tipos de entorno de silicio formados y, por ende, discernir el tipo de incorporación que tuvo lugar, así como reforzar las observaciones de los posteriores estudios de acidez. En los tres casos hay una señal de resonancia principal en el espectro en torno a -89ppm, que es el desplazamiento químico correspondiente a entornos Si(4Al). Es decir, la sustitución tiene lugar principalmente por mecanismo de tipo SM2, quedando cada átomo de silicio rodeado por cuatro átomos de aluminio en la red. La señal para entornos de Si(nAl) con valores de “n” comprendidos entre 2 y 0 es prácticamente inexistente (Fig.4.19). A pesar de que debido al ensanchamiento de las señales de RMN, no es posible determinar con exactitud la presencia o no de una señal al desplazamiento químico correspondiente a los entornos Si(3Al), dicha señal aparece más claramente en la muestra S-ISO-0.6-24E. Dicha muestra contiene una mayor proporción molar de silicio en el sólido que las demás según los análisis químicos (Tabla 4.11), lo que favorecerá un mecanismo de sustitución por pares reduciendo la cantidad de aluminio presente en los sólidos, tal y como se había propuesto en base a la composición química de las muestras. En cualquier caso, las diferencias entre los espectros de resonancia de las tres muestras estudiadas son sutiles.

En principio, la cantidad de centros ácidos que se formen en el material y la fortaleza de los mismos dependerán de la cantidad de silicio incorporado en el sólido y de su tipo de incorporación. Tal y como se aprecia en los espectros ²⁹Si CP/MAS RMN, no hay diferencias importantes en el tipo de incorporación de silicio, pero la cantidad incorporada en cada uno de los materiales es diferente, por lo que podrían existir ciertas variaciones de acidez. Para comprobarlo se recurre a los análisis de NH₃-TPD. Los perfiles de TPD de las muestras de SAPO-35 comparadas son muy

similares (Fig.4.20). Tanto la temperatura del máximo de desorción de amoníaco, relacionada con la fortaleza de los centros ácidos, como el área debajo de curva de TPD, indicativa del número de centros, son similares en ambos casos, por lo que puede concluirse que ambas muestras tienen una acidez similar, tanto en número de centros como en fortaleza de los mismos.

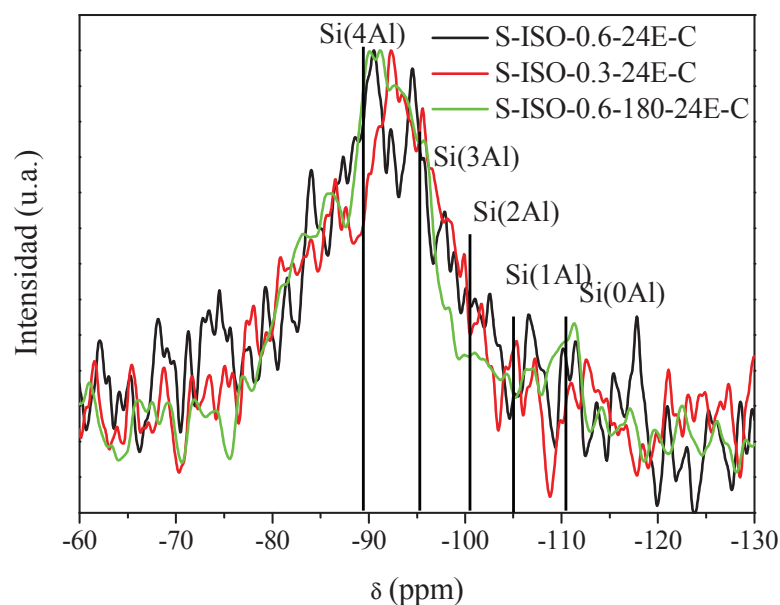


Figura 4.19. Espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras de SAPO-35 preparadas con isopropóxido de aluminio y Lúdox.

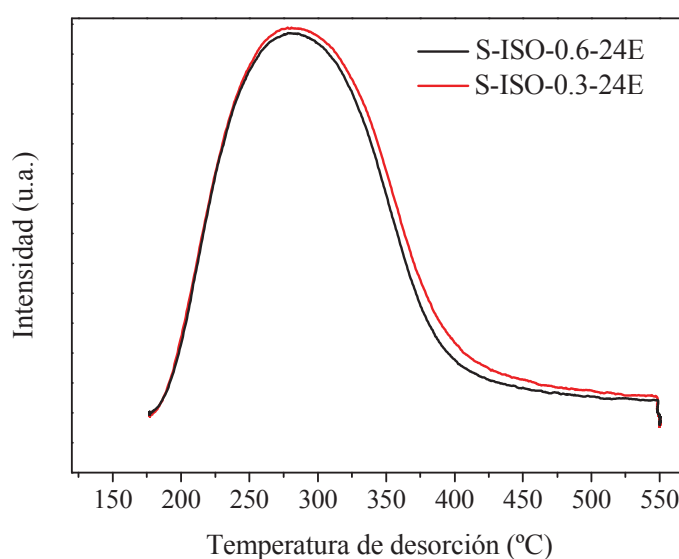


Figura 4.20. Perfiles de NH_3 -TPD de las muestras calcinadas de SAPO-35.

4.2.2.3. SAPO-35 preparado con pseudoboehmita y aerosil

Al igual que en el caso anterior, este apartado consta de dos series de síntesis. En ambas se varía el contenido de silicio de los geles, pero en la primera serie se preparan las muestras en la estufa mientras que en la segunda se emplea el horno de microondas (Tabla 4.3). Las muestras se estudian inicialmente por difracción de rayos X para determinar su estructura cristalina. En primer lugar se comparan las muestras preparadas en la estufa con distintas cantidades de silicio. A partir de los difractogramas de rayos X de dichas muestras (Fig.4.21) puede comprobarse que sólo para los materiales preparados con proporciones de Si/Al en el gel de síntesis relativamente altas se obtiene SAPO-35 como fase LEV pura. De ese modo, cuando la proporción molar de silicio en el gel es de 0.8 se obtiene SAPO-35 tanto cuando la síntesis se lleva a cabo en una estufa en estático como cuando se aplica rotación a los autoclaves durante la cristalización.

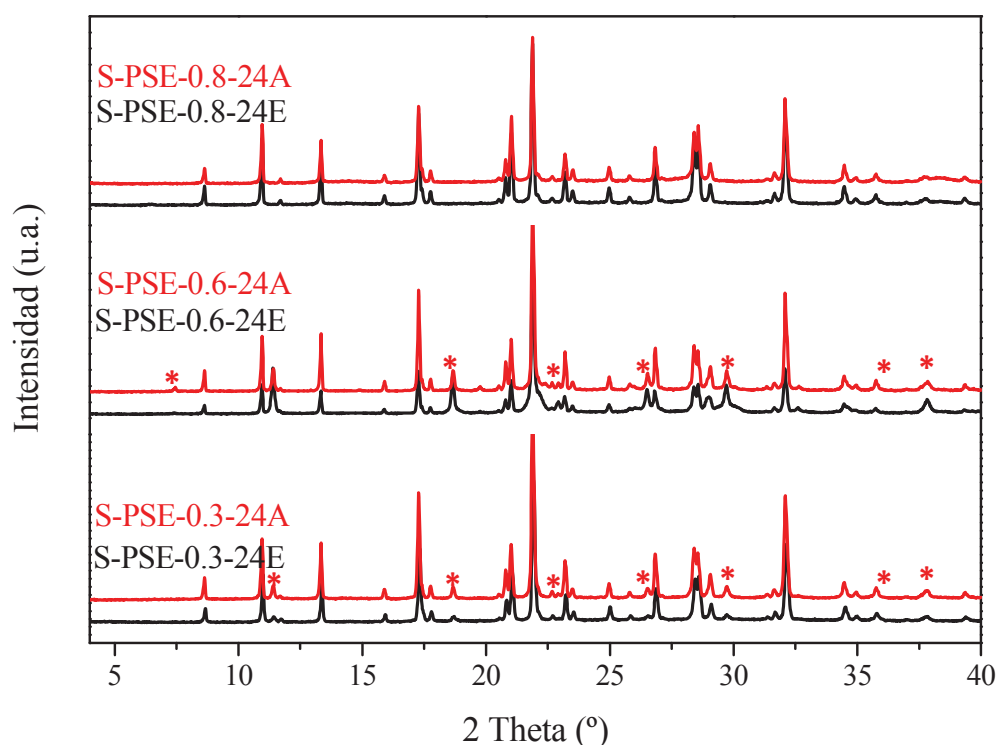


Figura 4.21. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con pseudoboehmita y aerosil en la estufa. *Picos que no corresponden al patrón de levinita.

Por otra parte, cuando se preparan los materiales mediante síntesis hidrotermal asistida por microondas, sucede que para ninguna de las composiciones ni tiempos ensayados se obtiene SAPO-35 como fase LEV pura (Fig.4.22). En todas las muestras aparecen en los difractogramas picos correspondientes al patrón de levinita, mezclados con picos asociables al AFI y otra fase minoritaria que podría ser AWW.

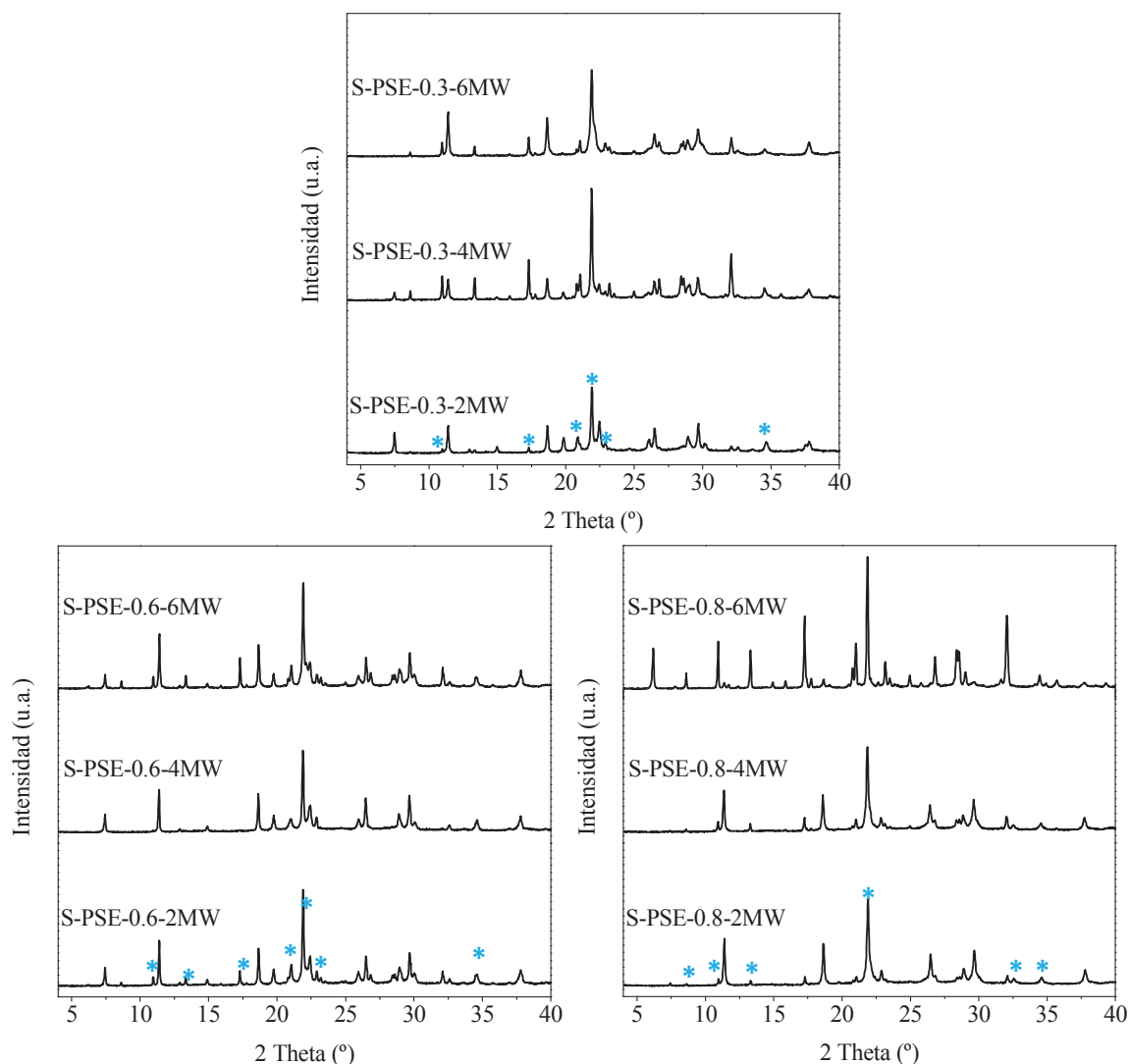


Figura 4.22. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con pseudoboehmita y aerosil en el horno de microondas. *En uno de los difractogramas de cada bloque se marcan los picos que corresponden con el patrón LEV.

La morfología y el tamaño de cristal de las dos muestras obtenidas con fase SAPO-35 pura (S-PSE-0.8-24A/E) se estudiaron por microscopía electrónica de

barrido. Se observa que cuando la síntesis se lleva a cabo en la estufa tanto en estático como con rotación de los autoclaves, se obtienen cristales uniformes tanto en su forma como en su tamaño (Fig.4.23). A pesar de que la muestra preparada con rotación presenta una distribución de tamaño cristalino más estrecha, la diferencia en el tamaño de cristal no es demasiado grande, por lo que para facilitar la comparación con las muestras estudiadas en casos anteriores, se selecciona la muestra preparada en estático para su estudio completo.

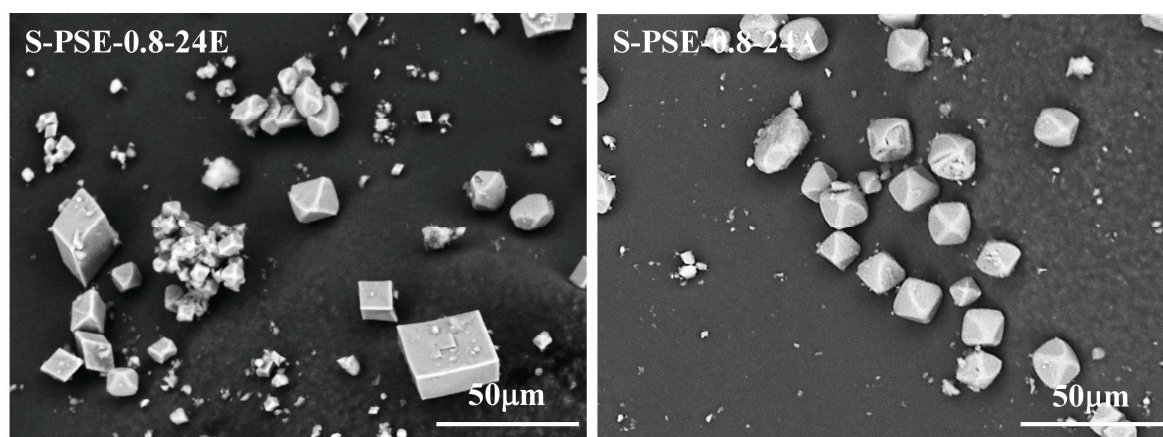
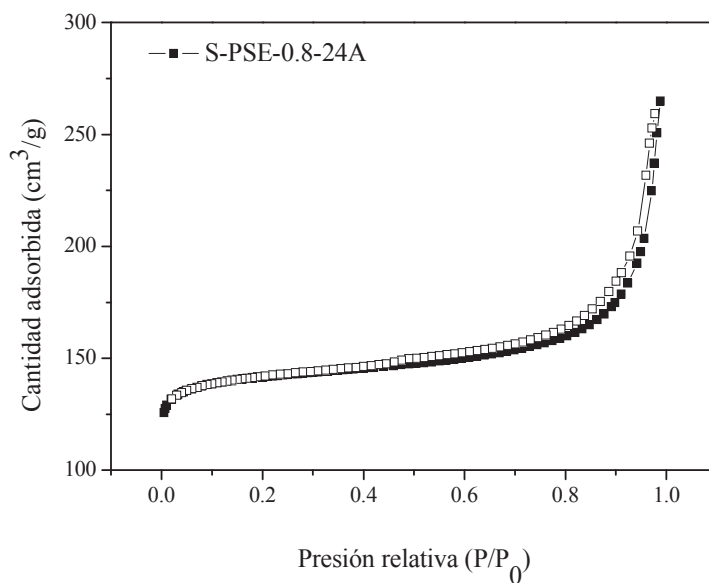


Figura 4.23. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 preparadas con pseudoboehmita y aerosil.

Se recurre a medidas de adsorción-desorción de nitrógeno para conocer las propiedades texturales de la muestra S-PSE-0.8-24E y sus capacidades de adsorción. Los valores de superficie específica y volumen de poro de las muestras se calculan a partir de sus isothermas y se recogen en la Tabla 4.12. La isoterma tiene una forma similar a las de los materiales anteriormente analizados en el capítulo, que combina una elevada adsorción a valores de presión relativa bajos, típicamente asociada con materiales de tipo microporoso, con un aumento progresivo de la cantidad adsorbida con la presión relativa en la región intermedia. Además, a valores de presión relativa elevados aparece un pequeño ciclo de histéresis (Fig.4.24). Esto puede ser asociable a la existencia de cierta mesoporosidad o espacios intracrystalinos en el rango de los meso-macroporos.

Tabla 4.12. Propiedades texturales de la muestra de SAPO-35 sintetizada con pseudoboehmita y aerosil.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S-PSE-0.8-24E	506	42	0.20	0.17

**Figura 4.24.** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno de la muestra S-PSE-0.8-24E calcinada.

La cantidad de silicio que se incorpora en el sólido se estudia por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). La muestra incorpora una cantidad de silicio en el sólido cercana a la del gel de síntesis (Tabla 4.13).

Tabla 4.13. Composición química de la muestra S-PSE-0.8-24E

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S-PSE-0.8-24E	Si _{0.20} Al _{0.49} P _{0.30} O ₂	0.17	0.20	1.2

*El valor de silicio incorporado se define como la relación

$$[Si/(Si+Al+P)]_{Sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{Gel}.$$

Dado que el silicio incorporado en el sólido puede estar localizado en distintas posiciones de la red, se recurre a la resonancia magnética nuclear de silicio (^{29}Si CP/MAS RMN) para conocer los entornos de silicio formados en el material. En el espectro de la muestra S-PSE-0.8-24E, se observa una banda principal centrada en el desplazamiento químico correspondiente a los entornos de silicio aislado (Fig.4.25), lo que indica que el silicio se ha incorporado en la red AlPO_4 mayoritariamente sustituyendo a un átomo de fósforo y quedando, de ese modo, rodeado por cuatro átomos de aluminio. Esto está en consonancia con los resultados del análisis químico, que indican que la relación atómica $(\text{Si}+\text{P})/\text{Al}$ es muy próxima a 1 y sugiere que el silicio se incorpora en la red sustituyendo preferentemente al fósforo..

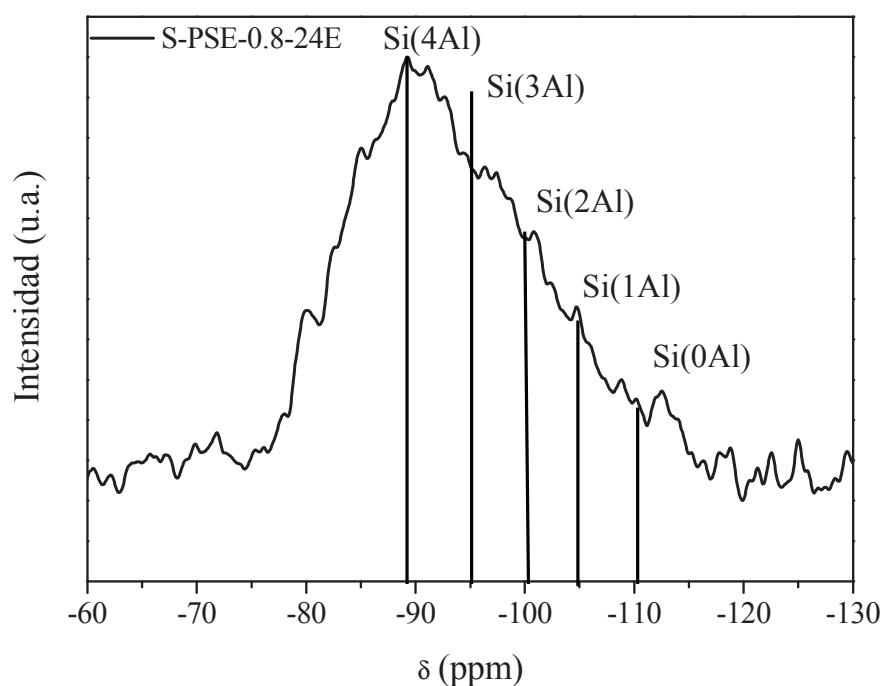


Figura 4.25. Espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN de la muestra de SAPO-35 calcinada preparada con pseudoboehmita y aerosil.

Una vez que se conoce el tipo de entornos de silicio que se forman en el material, puede evaluarse su acidez recurriendo a los análisis de NH_3 -TPD. En el análisis NH_3 -TPD de la muestra S-PSE-0.8-24E se detecta un máximo a baja temperatura (250°C) y una cola a temperaturas altas (Fig.4.26). Este resultado está en consonancia con la escasa tasa de sustitución por pares detectada en el espectro ^{29}Si CP/MAS RMN

(Fig.4.25), que implicaría que los centros ácidos formados en el material no serían demasiado fuertes.

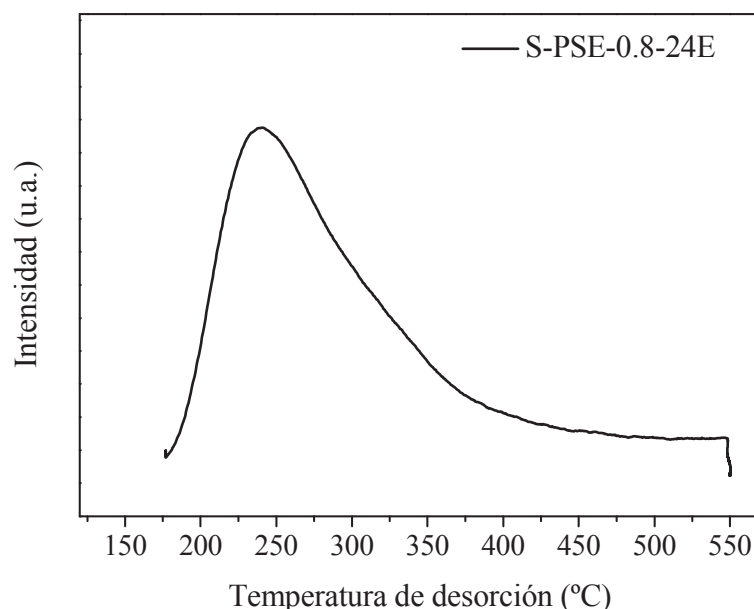


Figura 4.26. Perfil de NH₃-TPD de la muestra S-PSE-0.8-24E preparada con pseudoboehmita y aerosil.

4.2.2.4. SAPO-35 preparado con tricloruro de aluminio y aerosil

Primeramente se caracterizan por difracción de rayos X las muestras preparadas en las condiciones que se recogen en la Tabla 4.4 para comprobar su fase cristalina. En la figura se observa que todos los patrones de difracción contienen una mezcla de distintas fases cristalinas que no han sido identificadas (Fig.4.27). De este modo puede concluirse que, empleando unas condiciones de síntesis y una composición de los geles similar a la empleada con las otras fuentes de aluminio, no es posible obtener SAPO-35 cuando se emplea AlCl₃.

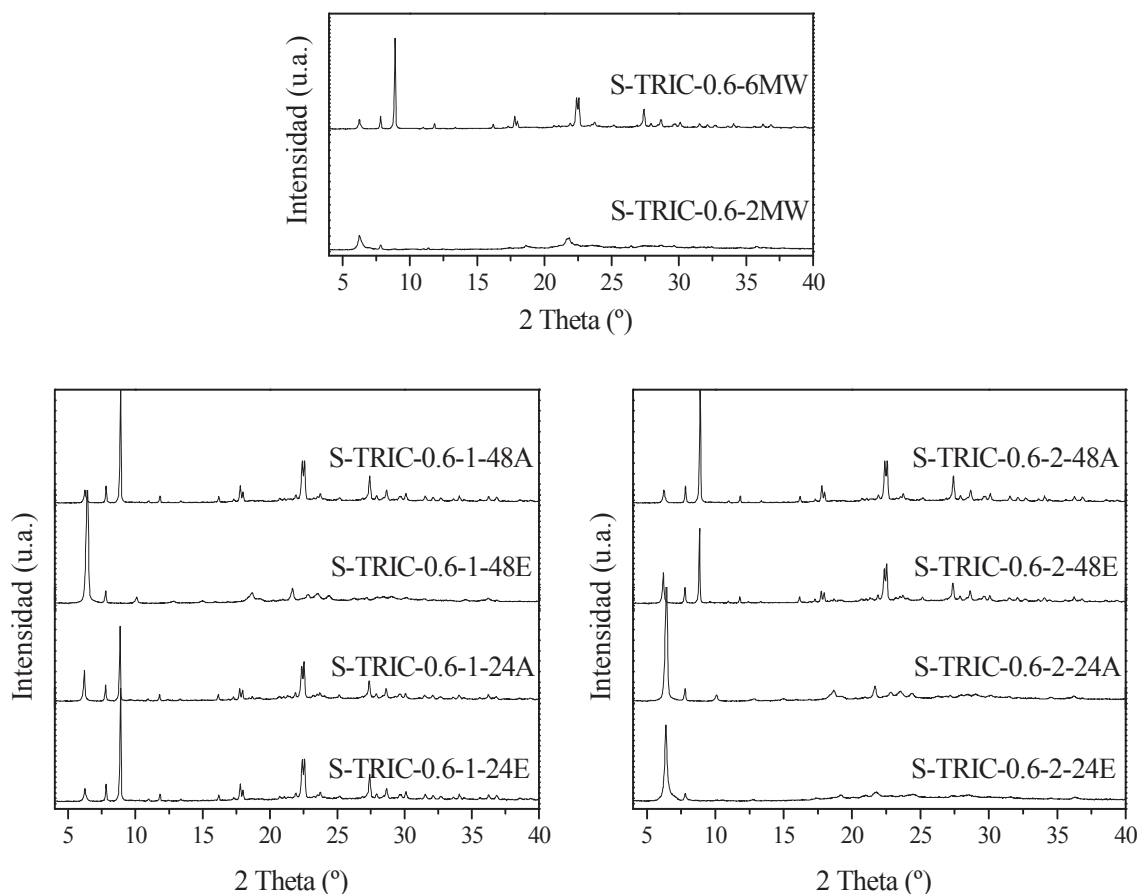


Figura 4.27. Patrones de difracción de rayos X de las muestras preparadas con tricloruro de aluminio y aerosil.

4.2.3. SEPARACIÓN DE LOS CRISTALES CON MORFOLOGÍA ACICULAR

Como se mencionó anteriormente (Sección 4.2.2.1), en la síntesis de la muestra S35-0.3-24A se obtenían cristales con dos morfologías diferentes (acicular y romboédrica). Los cristales de morfología acicular resultaron interesantes, no sólo por la diferencia morfológica, sino por el menor tamaño que presentan en comparación con cristales preparados en otras condiciones de síntesis. En esta parte del trabajo se detallan las metodologías que se emplearon tratando de obtener preferentemente los cristales de morfología acicular debido a que, en principio, su menor tamaño los haría interesantes para su aplicación catalítica. De esta manera, se realizaron modificaciones en la síntesis o bien en el tratamiento post-síntesis, para obtener catalizadores de tipo SAPO-35 cuya morfología predominante sea la acicular. Para ello, se han probado tres estrategias para la obtención o el aislamiento de los cristales con morfología acicular, que se describen a continuación.

4.2.3.1. Estudio de la cinética de cristalización

A priori, podría plantearse que los dos tipos de cristales tengan una cinética de crecimiento diferente, de manera que una de las dos morfologías encontradas en las muestras de SAPO-35 se forme más rápidamente que la otra. Así, se ha estudiado una posible obtención de materiales enriquecidos en cristales con morfología acicular evaluando la cinética de la cristalización en las condiciones descritas en la Tabla 4.14. Con el fin de que pueda comprobarse la reproducibilidad de la síntesis, entre los tiempos de cristalización empleados se selecciona un tiempo común con los experimentos anteriores (24h). Para distinguir las dos muestras preparadas a dicho tiempo, se llama S35-0.3-24A(2) a la que se prepara a partir del gel empleado para llevar a cabo el estudio cinético.

Tabla 4.14. Condiciones de síntesis de los materiales SAPO-35 preparados con hidróxido de aluminio y aerosil. Todas las muestras se preparan a 200°C con agitación. Composición molar de los geles: 1Al₂O₃: 1P₂O₅: 0.3SiO₂: 1.5HMI: 55H₂O.

Muestra	pH _{gel}	pH _{crist}	t (horas)	Fase	ρ sólido
S35-0.3-7A	6.47	7.05	7	LEV	12
S35-0.3-24A(2)		7.12	24	LEV	17
S35-0.3-48A		7.08	48	LEV	21
S35-0.3-72A		7.14	72	LEV	20

El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

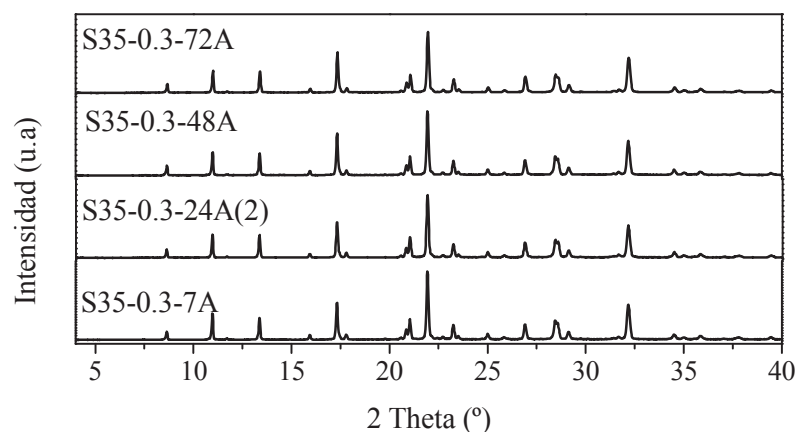


Figura 4.28. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35

En primer lugar se comprueba a partir de los difractogramas de rayos X que el espaciado interplanar y la intensidad relativa de los picos corresponden con el patrón LEV (Fig.4.28). Desde tiempos de síntesis cortos se obtienen muestras con una elevada cristalinidad.

Para comprobar el tipo de morfología obtenida a cada tiempo de síntesis se recurre a la microscopía electrónica de barrido. A la vista de las imágenes de SEM, se comprueba la total reproducibilidad de la síntesis. No se observa que haya enriquecimiento en agujas para ninguno de los tiempos probados (Fig.4.29). En todos los casos se obtienen cristales con una distribución de tamaños bimodal con mezcla de morfologías. De ese modo, en los tiempos de cristalización usados, no se observa un cambio significativo en la proporción de unos cristales u otros. No hay una variación suficientemente importante en la proporción de cristales aciculares frente a cristales romboédricos.

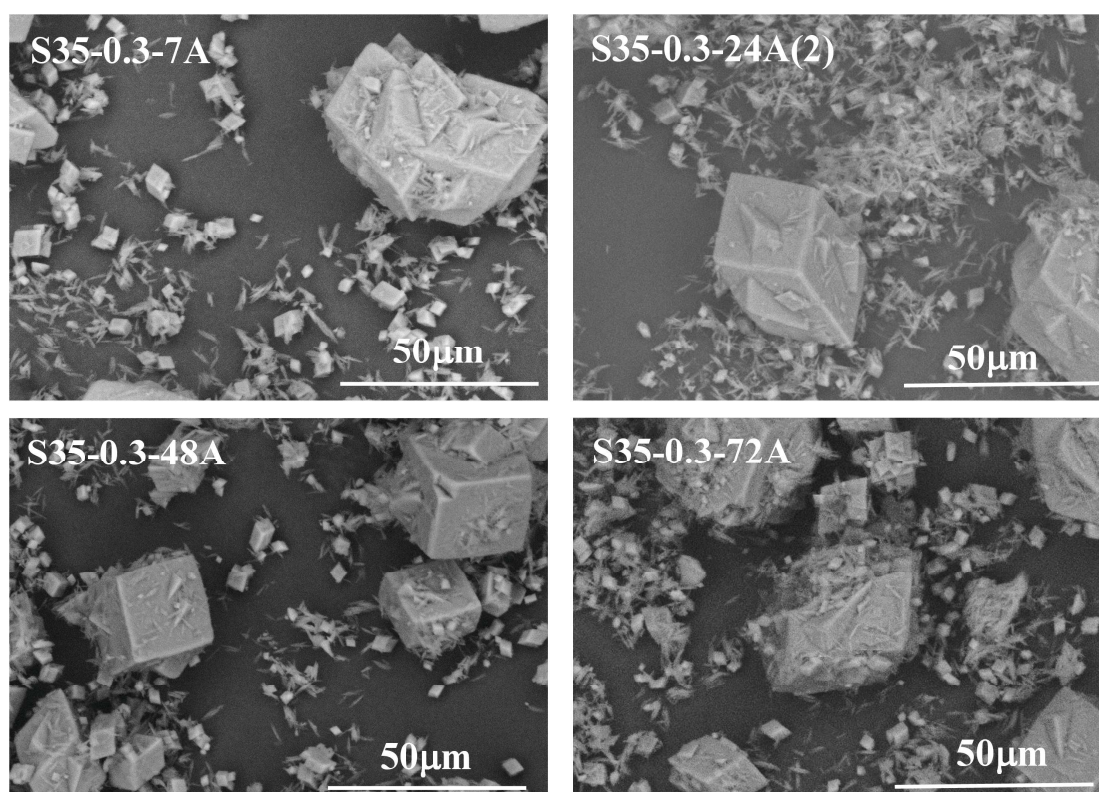


Figura 4.29. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 preparadas a distintos tiempos de síntesis.

4.2.3.2. Separación física empleando ultrasonidos

Otra posibilidad que se planteó para la obtención de cristales aciculares aisladamente fue la separación post-síntesis de los mismos por métodos físicos. Para ello se emplean las muestras S35-0.3-24A y S35-0.3-24A(2), ya que se prepararon en las mismas condiciones y la morfología de ambas muestras es la misma (Fig.4.2 y Fig.4.29). Para la separación física de los cristales se emplea un baño de ultrasonidos (Elma Transsonic 470/H operando a 35KHz). En él se coloca un vaso de precipitados con agua destilada en el que se añade la muestra sólida. Tras someter los sólidos a agitación en el agua destilada, se les trata con tres series de ultrasonido de 5 minutos cada una. Después de cada serie, se separa el sobrenadante del sólido decantado en el fondo y se añade agua destilada nueva para repetir la operación. El sólido del fondo del vaso está formado por los cristales de mayor tamaño, mientras que los más pequeños permanecerán en el líquido sobrenadante del que se separan por centrifugación. Se llama Fracción 1 (S35-0.3-24A-F1) a la parte que permaneció en el fondo del vaso y Fracción 2 (S35-0.3-24A-F2) a la recogida del sobrenadante. Ambas fracciones se analizan por difracción de rayos X para comprobar que el patrón obtenido corresponde con el del SAPO-35, hecho que se corrobora a la vista de los difractogramas de rayos X (Fig.4.30). La fracción recogida del sobrenadante (S35-0.3-24A-F2) presenta un cierto ensanchamiento en los picos de difracción en comparación con la muestra referencia o con la fracción formada por cristales más grandes. Esto podría indicar que los cristales son de menor tamaño.

Para comprobar si el método de separación ha sido efectivo se recurrió a la microscopía electrónica de barrido. Así, se comprobó que, tal y como se había planteado, los cristales grandes se acumulan en el fondo del vaso y están contenidos exclusivamente en la fracción S35-0.3-24A-F1, mientras que los cristales romboédricos de menor tamaño y los de morfología acicular quedan dispersos en el agua destilada tras el tratamiento con ultrasonidos formando la fracción S35-0.3-24A-F2 (Fig.4.31).

Utilizando este método físico de separación post-síntesis es posible un elevado grado de aislamiento entre cristales de tamaño grande y pequeño. La fracción pequeña, en este caso está principalmente formada por cristales con morfología acicular, de modo que se logra una separación por morfologías bastante selectiva tal y como se muestra en la Figura 4.31. Aun así, al tener la muestra original una distribución de tamaños bimodal de cristales romboédricos, los cristales romboédricos de menor tamaño también pasan a formar parte de la muestra S35-0.3-24A-F2. En cualquier

caso sí ha sido posible la obtención de una fracción enriquecida en cristales con morfología acicular.

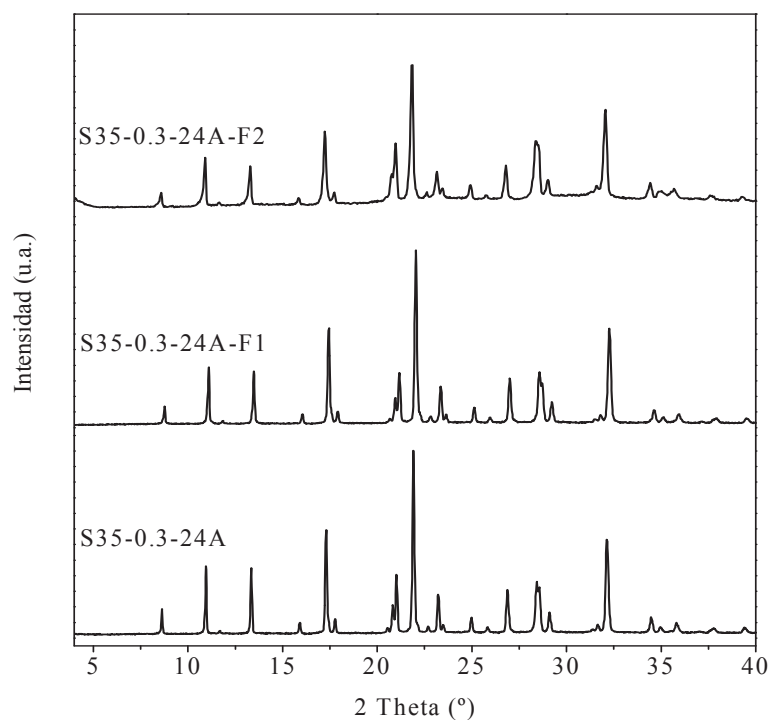


Figura 4.30. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 sometidas a separación física de los cristales por tamaño.

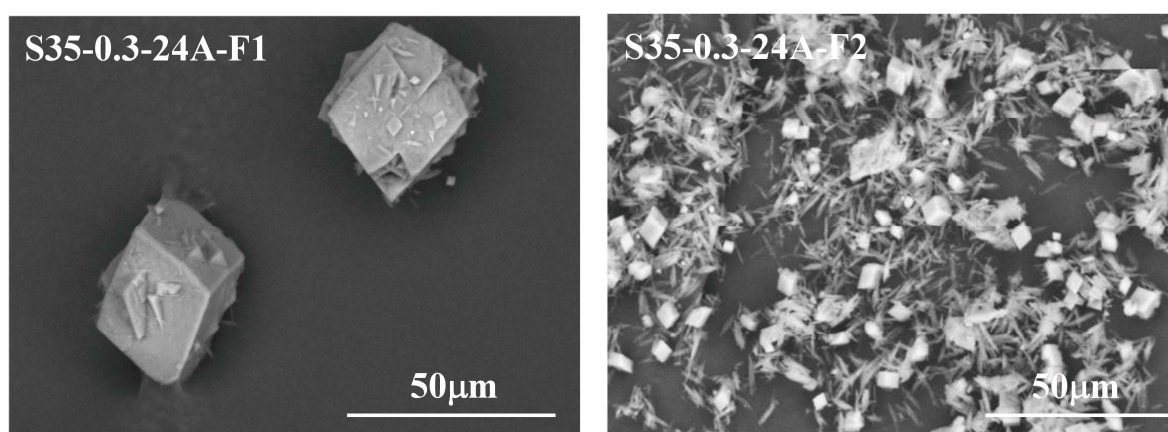


Figura 4.31. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 separadas por ultrasonidos.

La capacidad de adsorción de los materiales obtenidos de la separación física de cristales de distinto tamaño se estudió por medidas de adsorción-desorción de nitrógeno. A partir de dichos análisis se comprueba que ambas fracciones presentan isothermas correspondientes a materiales microporosos (tipo I según la IUPAC), aunque la muestra S35-0.3-24A-F2, que tiene menor tamaño y cierto contenido no cristalino, tiene una pendiente mayor a presiones relativas de medias a altas y un pequeño ciclo de histéresis (Fig.4.32). Las propiedades texturales se calculan a partir de las isothermas y se recogen en la Tabla 4.15. Ambas muestras han sufrido una importante reducción en la superficie específica después de ser sometidas al tratamiento por ultrasonidos. Así mismo, la muestra S35-0.3-24A-F2, al estar formada por cristales más pequeños tiene una mayor superficie externa que la muestra S35-0.3-24A-F1.

Tabla 4.15. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 después de su separación por ultrasonidos.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.3-24A	447	5	0.20	0.02
S35-0.3-24A-F1	193	4	0.08	0.02
S35-0.3A-24-F2	125	18	0.05	0.05

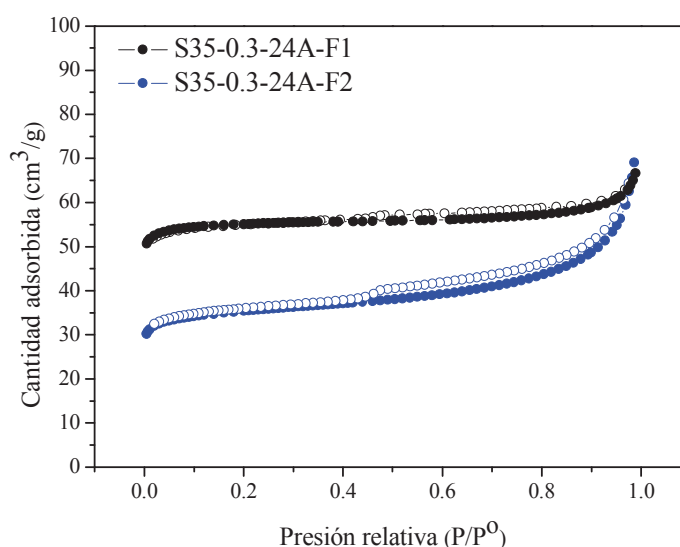


Figura 4.32. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestra de SAPO-35 separadas por ultrasonidos.

Para comprobar la cantidad de silicio que hay en cada una de las fracciones se recurre a la espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Los resultados de dichos análisis se muestran en la Tabla 4.16. A la hora de interpretar los datos es necesario considerar que el análisis químico por espectroscopía de emisión atómica se hace del conjunto del catalizador. De ese modo, el estudio no es sólo del contenido de silicio en los cristales, sino también en el posible material silíceo que pudiera quedar sin cristalizar formando parte del sólido. Los cristales de menor tamaño, tal y como se ha explicado anteriormente, se obtienen conjuntamente en la misma fracción con la sílice amorfa después del tratamiento por ultrasonidos. Así, en dicha fracción la cantidad de silicio en el sólido aumenta notablemente con respecto a la del gel (Tabla 4.16), lo que puede atribuirse a que hay una mayor presencia de sílice amorfa y no implica que los cristales contengan una proporción tan alta de silicio.

Tabla 4.16. Análisis químico elemental de las muestras SAPO-35 después de su separación por ultrasonidos

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-0.3-24A	$\text{Si}_{0.08}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.43}\text{O}_2$	0.07	0.08	1.1
S35-0.3-24A-F1	$\text{Si}_{0.11}\text{Al}_{0.49}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.07	0.11	1.6
S35-0.3-24-A-F2	$\text{Si}_{0.36}\text{Al}_{0.36}\text{P}_{0.28}\text{O}_2$	0.07	0.36	5.1

El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

La acidez de los materiales, tanto la cantidad de centros presentes en el material como la fortaleza de los mismos, se estudió por NH_3 -TPD. En los análisis se observa que, a pesar de las diferencias observadas en la incorporación de silicio (Tabla 4.16), las muestras presentan unos valores de acidez similares. Ambos perfiles tienen una temperatura similar aunque el área debajo de la curva de la muestra S35-0.3-24A-F1 es ligeramente mayor que el de la curva S35-0.3-24A-F2 (Fig.433).

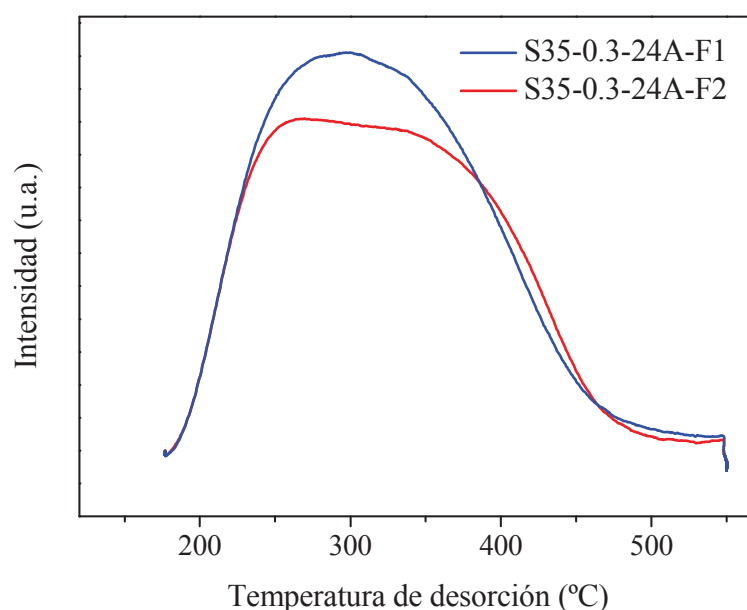


Figura 4.33. Perfiles de NH_3 -TPD de las fracciones obtenidas de la separación física de las muestras de SAPO-35 empleando ultrasonidos.

4.2.3.3. Siembra con los cristales de morfología acicular

Por último, se planteó la posibilidad de dirigir la morfología de los materiales añadiendo al gel de síntesis una pequeña cantidad (siembra) de cristales aciculares aislados, obtenidos siguiendo el procedimiento detallado en el apartado anterior. Para ello se prepararon 160g de un gel de síntesis con la composición anteriormente empleada en este mismo apartado: $1\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{P}_2\text{O}_5/0.3\text{SiO}_2/1.5\text{HEM}/55\text{H}_2\text{O}$. Una vez preparado el gel por el método convencional descrito anteriormente, se le añaden 0.35g de siembra de los cristales aciculares, es decir, un 0.2% de siembra en el gel. El gel preparado se transfiere a autoclaves de acero con funda de teflón de 40cm^3 y se someten a tratamiento hidrotermal a 200°C con agitación durante tiempos de 7, 24, 48 y 72 horas.

Tal y como se aprecia en los difractogramas de rayos X, en todos los casos se obtiene SAPO-35 puro. Aun así, a tiempos más cortos los picos son menos intensos y están menos definidos (Fig.4.34). Además, para dicha muestra (S35-0.3-7A-S), algunas de las reflexiones correspondientes al patrón teórico de la levinita [14] presentan muy baja o nula intensidad, lo que puede indicar que el material cristalino no está perfectamente formado a tiempos de síntesis tan cortos.

Tabla 4.17. Condiciones de síntesis empleadas para preparar muestras de SAPO-35 empleando cristales aciculares como siembra. La composición del gel de síntesis fue $1\text{Al}_2\text{O}_3/1\text{P}_2\text{O}_5/0.3\text{SiO}_2/1.5\text{HEM}/55\text{H}_2\text{O}$. Se incorpora al gel un 0.2% de cristales aciculares como siembra, manteniendo la temperatura de síntesis a 200°C .

Muestra	pH _{gel}	pH _{crist}	t (horas)	Fase	ρ sólido
S35-0.3-7A-S	5.67	6.76	7	LEV	17
S35-0.3-24A-S		6.97	24	LEV	24
S35-0.3-48A-S		8.03	48	LEV	25
S35-0.3-72A-S		7.66	72	LEV	30

El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave (en %).

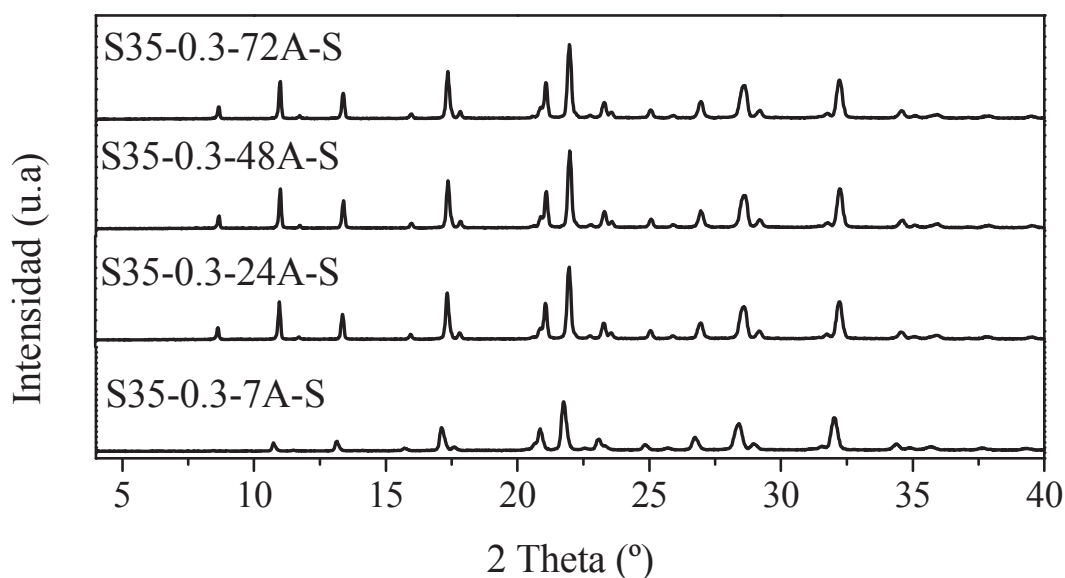


Figura 4.34. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 preparadas a distintos tiempos de síntesis.

Se observan los cristales en el microscopio electrónico de barrido (SEM) para comprobar si la estrategia propuesta tuvo el efecto esperado y la siembra con cristales aciculares propició la obtención de SAPO-35 con morfología acicular. En las imágenes de la Figura 35 se aprecia que, lejos de favorecerse la obtención de cristales de morfología acicular, se propicia la formación de cristales romboédricos de crecimiento regular y sin intercrecimientos. El tamaño de los cristales obtenidos (en torno a los $6\mu\text{m}$) es bastante regular y notablemente menor que el de los cristales

obtenidos por síntesis convencional. Además, cabe destacar que no se aprecia ninguna variación del tamaño cristalino con el tiempo de síntesis en las condiciones experimentales probadas. Así, puede a priori concluirse que la estrategia planteada no tiene el efecto propuesto, y que la obtención de cristales aciculares no se logra por siembra con los cristales aciculares aislados.

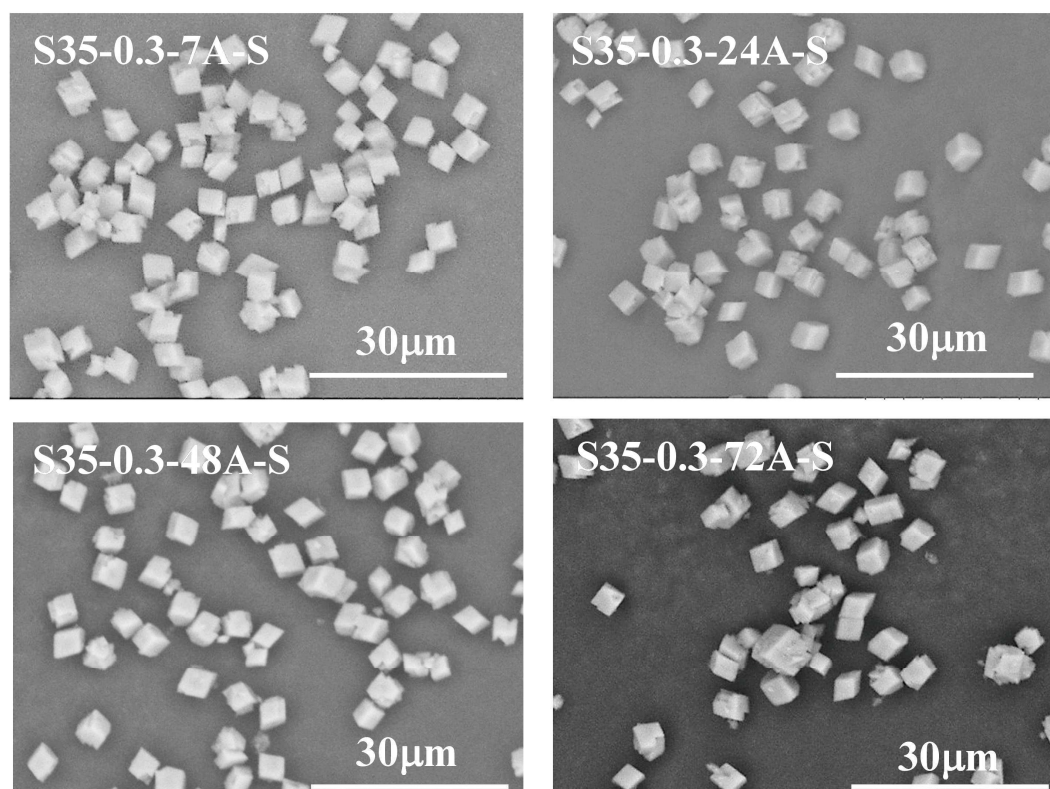


Figura 4.35. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 preparadas a distintos tiempos de síntesis empleando cristales aciculares como siembra.

4.2.4. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO

Para saber cómo influyen las variables estudiadas en las propiedades catalíticas de las muestras preparadas en este capítulo, se ha estudiado su comportamiento en el proceso MTO. Tal y como se indicó en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.5), los ensayos catalíticos se llevaron a cabo a 400°C empleando una velocidad espacial de 1.2h^{-1} y un gramo de catalizador tamizado (tamaño de partícula: 0.84-0.59mm).

En primer lugar, se realizó un estudio comparativo de la estabilidad de las muestras en el proceso. Es decir, se compararon los tiempos de vida media de los catalizadores en la reacción empleando las gráficas de conversión como función del tiempo de reacción (Fig.4.36).

Uno de los problemas principales de los materiales SAPO, y especialmente del SAPO-35, como catalizadores en este proceso es su rápida desactivación. De ese modo y a pesar de que se empleó una velocidad espacial (WHSV) relativamente baja para hacer más notorias las diferencias observadas, en algunos casos la resolución temporal de las curvas de desactivación es demasiado baja como para posibilitar las comparaciones realistas entre muestras. Los valores de conversión a 5 min de reacción son muy similares para todas las muestras de SAPO-35, alcanzándose en casi todos los casos valores de conversión inicial cercanos al 100%. La conversión a metanol disminuye drásticamente después de unos minutos de reacción. Aun así, pueden apreciarse ligeras diferencias en el comportamiento de las muestras preparadas aplicando diferentes estrategias, debido a sus distintas propiedades fisicoquímicas. Dichas diferencias van asociadas principalmente a la estabilidad de los catalizadores ya que, al no haber cambios drásticos en la acidez de las muestras, no se esperan grandes variaciones de selectividad.

Por una parte se comparan las muestras preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en la estufa convencional (Fig.4.36). Dadas las escasas diferencias encontradas en las propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados con o sin rotación de los autoclaves, se seleccionaron las muestras sintetizadas en estático para su estudio en catálisis. A la vista de sus gráficas de desactivación se sabe que las muestras con proporciones molares de silicio en el gel de entre 0.3-0.8 presentan diferencias en su tiempo de vida en función de la proporción de silicio incorporada en el gel de síntesis. Así, las muestras ganan paulatinamente estabilidad en la reacción a medida que aumenta su contenido en silicio. En dichas muestras existe una mayor contribución de entornos de silicio distintos de $\text{Si}(4\text{Al})$ a medida que aumenta la cantidad de silicio en los sólidos. De esta manera, es de esperar que las muestras tengan centros ácidos más fuertes a medida que tienen más silicio incorporado ($\text{S35-0.3-24E} < \text{S35-0.6-24E} < \text{S35-0.8-24E}$). Tal y como se observa en las gráficas de actividad catalítica, la menor presencia de entornos de silicio aislado contribuye a mejorar las propiedades de los materiales como catalizadores. El tamaño de cristal de los distintos materiales es similar (Fig.4.2), sin embargo la muestra S35-0.3-24E tiene un valor de superficie externa significativamente menor, lo que, tal y como se propuso en la parte de caracterización, puede relacionarse con una superficie más plana de cada uno de los

cristales. Una mayor superficie externa del catalizador puede contribuir a facilitar la difusión en los materiales, reduciendo la velocidad de las reacciones secundarias que llevan a un crecimiento excesivo de los productos de reacción y generan compuestos demasiado voluminosos como para difundir, y que pueden bloquear los poros del catalizador. Así, dicho factor puede estar también relacionado con la menor estabilidad de la muestra S35-0.3-24E en el proceso en comparación con las muestras S35-0.6-24E y S35-0.8-24E.

En los cuatro casos, la selectividad a olefinas C2-C4 es cercana al 80%, siguiendo una tendencia similar independientemente del contenido y la distribución de silicio de cada muestra (Fig.4.36). En la distribución de productos, a pesar de que en todos los casos la tendencia es la misma, pueden apreciarse pequeñas diferencias en función del contenido de silicio (Fig.4.37). Concretamente se aprecia que el aumento de la fortaleza ácida de los catalizadores favorece la formación de etileno en detrimento de la de propileno a tiempos de reacción cortos (Fig.4.37), invirtiéndose dicha tendencia pasados unos minutos de reacción (Anexo 4.1).

Las muestras preparadas en el microondas presentan una mayor superficie externa, lo que se traduce en un comportamiento catalítico diferente, con un tiempo de vida más largo.

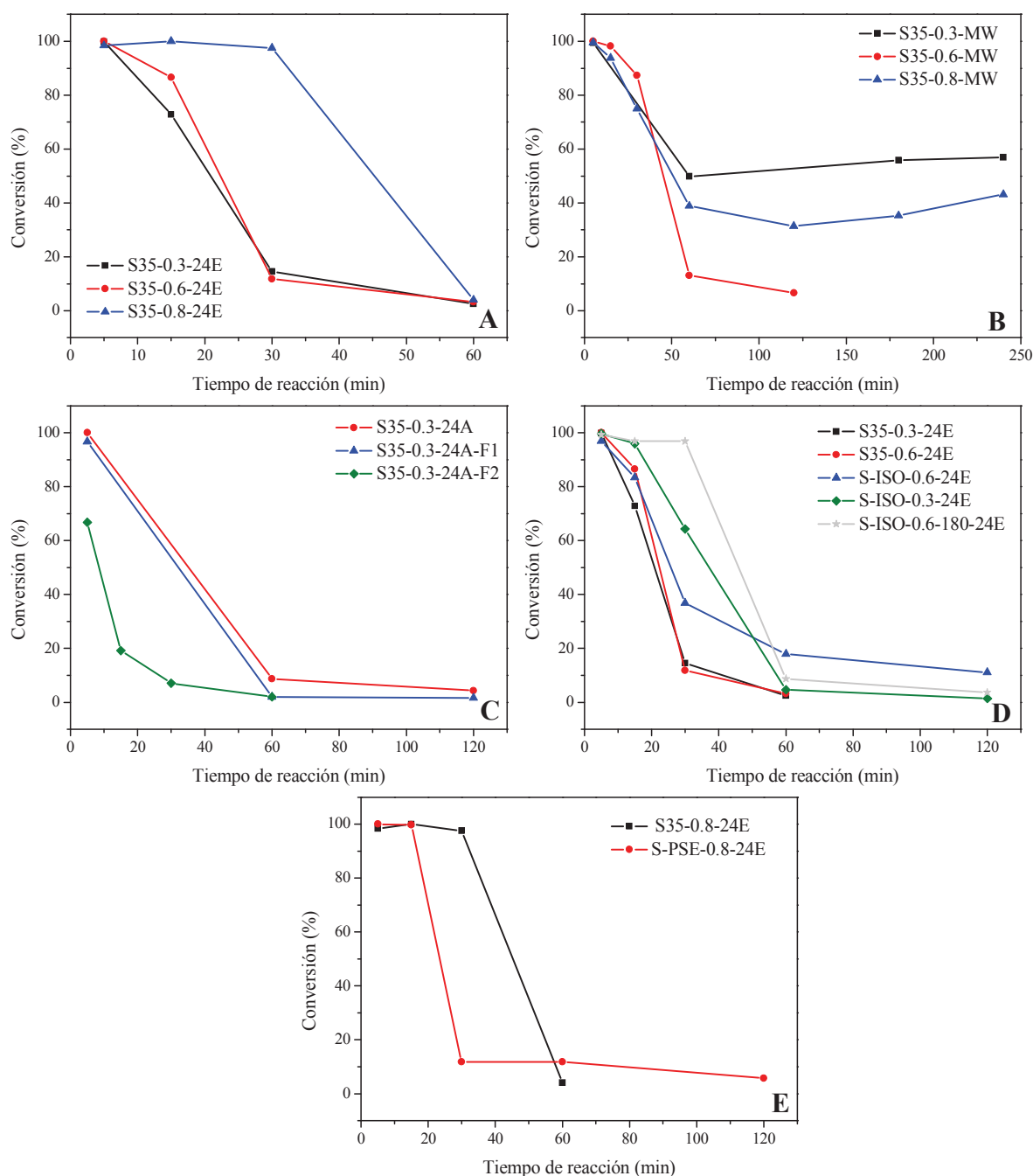


Figura 4.36. Conversión de oxigenados (MeOH + DME) como función del tiempo de reacción para los catalizadores SAPO-35 seleccionados para su estudio catalítico.

A: Muestras preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en la estufa. **B:** Muestras preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en el microondas. **C:** Muestras obtenidas de la separación física de los cristales. **D:** Catalizadores preparados con isopropóxido de aluminio y Lúdox. **E:** Catalizador preparado con pseudoboehmita. En D y E se han incluido además los resultados correspondientes a las muestras equivalentes sintetizadas con hidróxido de aluminio y aerosil para facilitar la comparación.

A continuación se probaron las muestras S35-0.3-24A-F1 y S35-0.3-24A-F2, correspondientes a la separación física de los cristales con distinta morfología obtenidos en el experimento S35-0.3-24A. Teniendo en cuenta que la rotación de los autoclaves sí tiene un notable efecto en las propiedades morfológicas de las muestras obtenidas se comparan en la Figura 4.36.C la muestra de SAPO-35 preparada con agitación así como cada una de las fracciones obtenidas por separación física de los cristales. Debido a la baja resolución de las curvas no puede saberse con exactitud si existen pequeñas diferencias en el comportamiento de las muestras preparadas con y sin agitación entre sí y con respecto a la fracción de cristales de tamaño mayor (S35-0.3-24A-F1). Sin embargo sí es posible apreciar claramente que la muestra S35-0.3-24A-F2, de cristales con forma acicular, no alcanza valores de conversión total a tiempos cortos de reacción, por lo que puede considerarse que dicha muestra es menos activa en el proceso (Fig.4.36.C). La separación por ultrasonidos se basa en la diferencia de tamaño de los cristales, por lo que la fracción de cristales de menor tamaño (aciculares) es de esperar que contenga pequeñas partículas de material amorfo, de tal manera que puede que no toda la masa de sólido cargada en el reactor sea, efectivamente, fase SAPO-35, que es la catalíticamente activa. A pesar de ello, todas las muestras mantienen valores de selectividad a olefinas C2-C4 cercanos al 80% (Fig.4.38), que disminuyen paulatinamente al aumentar el tiempo de reacción (Anexo 4.2).

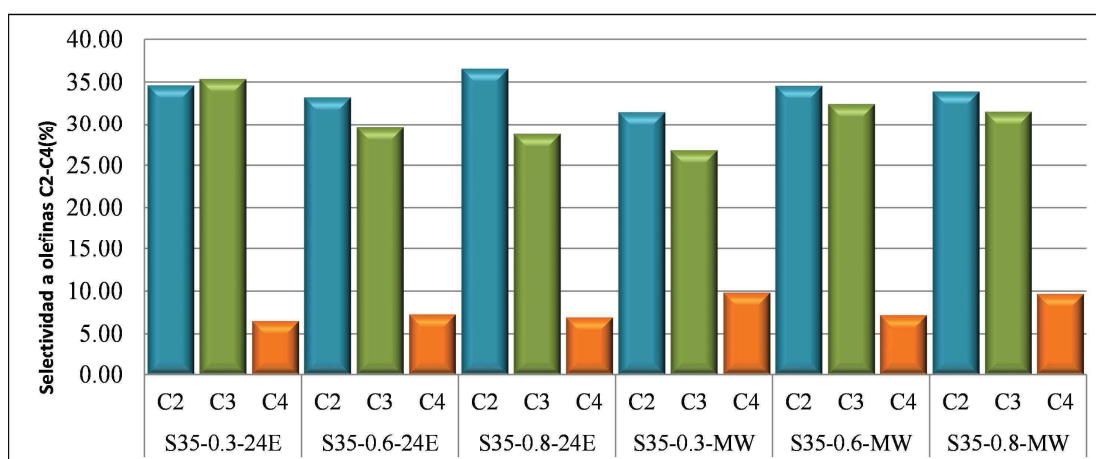


Figura 4.37. Selectividad a olefinas después de 5 minutos de reacción con las muestras de SAPO-35 preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil.

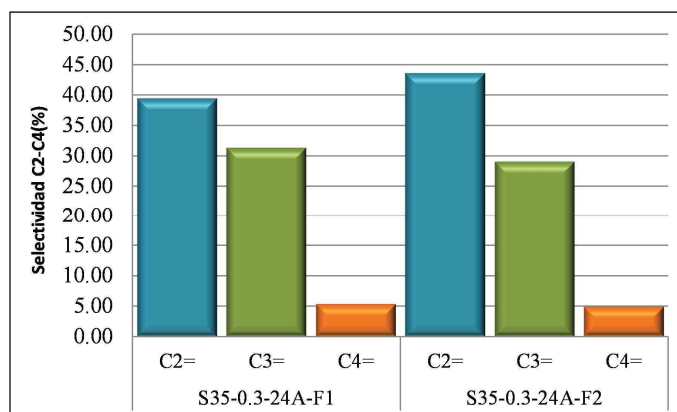


Figura 4.38. Selectividad a olefinas a 5 minutos de reacción empleando las muestras SAPO-35 con diferentes morfologías.

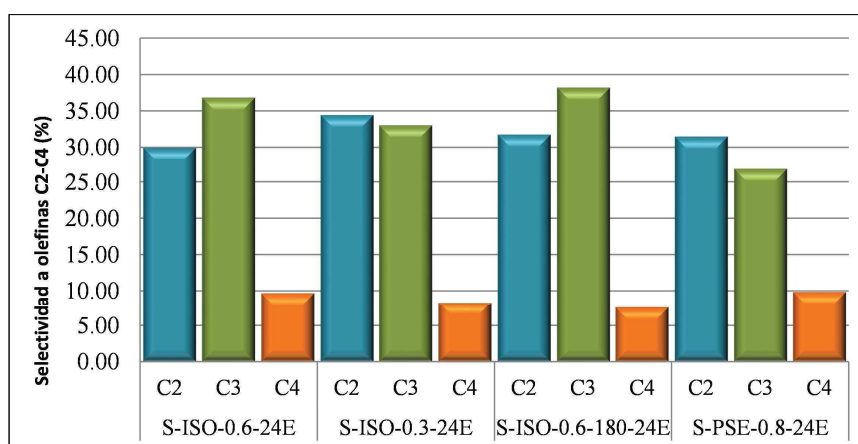


Figura 4.39. Selectividad a olefinas ligeras después de 5 minutos de reacción con catalizadores SAPO-35 preparados con diferentes fuentes de aluminio.

Como se puede observar en la Figura 4.36.D, las muestras preparadas con isopropóxido de aluminio y Lúdox tienen, en general, propiedades catalíticas ligeramente mejores que aquellas preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil. La muestra S-ISO-0.6-24E tiene un valor de superficie externa ligeramente mayor que la equivalente en composición S35-0.6-24E (Tabla 4.6, Tabla 4.10), lo que podría justificar que mantenga tasas de conversión más elevadas durante tiempos ligeramente más largos. Del mismo modo, la muestra S-ISO-0.3-24E tiene un tamaño de cristal notablemente menor que su análoga en composición S35-0.3-24E (Fig.4.2, Fig.4.15). Dicha reducción en el tamaño de cristal causada por el cambio de las fuentes de silicio y aluminio es de esperar que tenga un efecto acortando el camino difusional de los productos de reacción en los cristales y, por tanto, alargando el tiempo de vida, tal y

como sucede en este caso y como se muestra en la Figura 4.36.D. Finalmente, el catalizador preparado con una temperatura de síntesis menor (S-ISO-0.6-180-24E), tiene el tiempo de vida media más largo de entre las muestras comparadas. En la isoterma correspondiente a dicho material (Fig.4.18), se observa un ciclo de histéresis relacionable con cierta mesoporosidad en la muestra preparada a temperatura menor. Dicha propiedad sería asociable con la mayor estabilidad de dicho material en la reacción catalítica (Fig.4.36.D). En las muestras preparadas con isopropóxido de aluminio la selectividad a propileno aumenta en comparación a las sintetizadas con hidróxido (Fig.4.39).

En la muestra preparada con pseudoboehmita (S-PSE-0.8-24E), se forma una menor proporción de entornos de silicio distintos a silicio aislado que en la muestra S35-0.8-24E. De ese modo, es de esperar que exista una menor proporción de centros ácidos fuertes en la muestra sintetizada con pseudoboehmita, a lo que podría atribuirse su menor tiempo de vida (Fig.4.35.E). Aun así, el catalizador S-PSE-0.8-24E también proporciona olefinas ligeras con selectividades en torno al 80% (Fig.4.36.E).

4.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

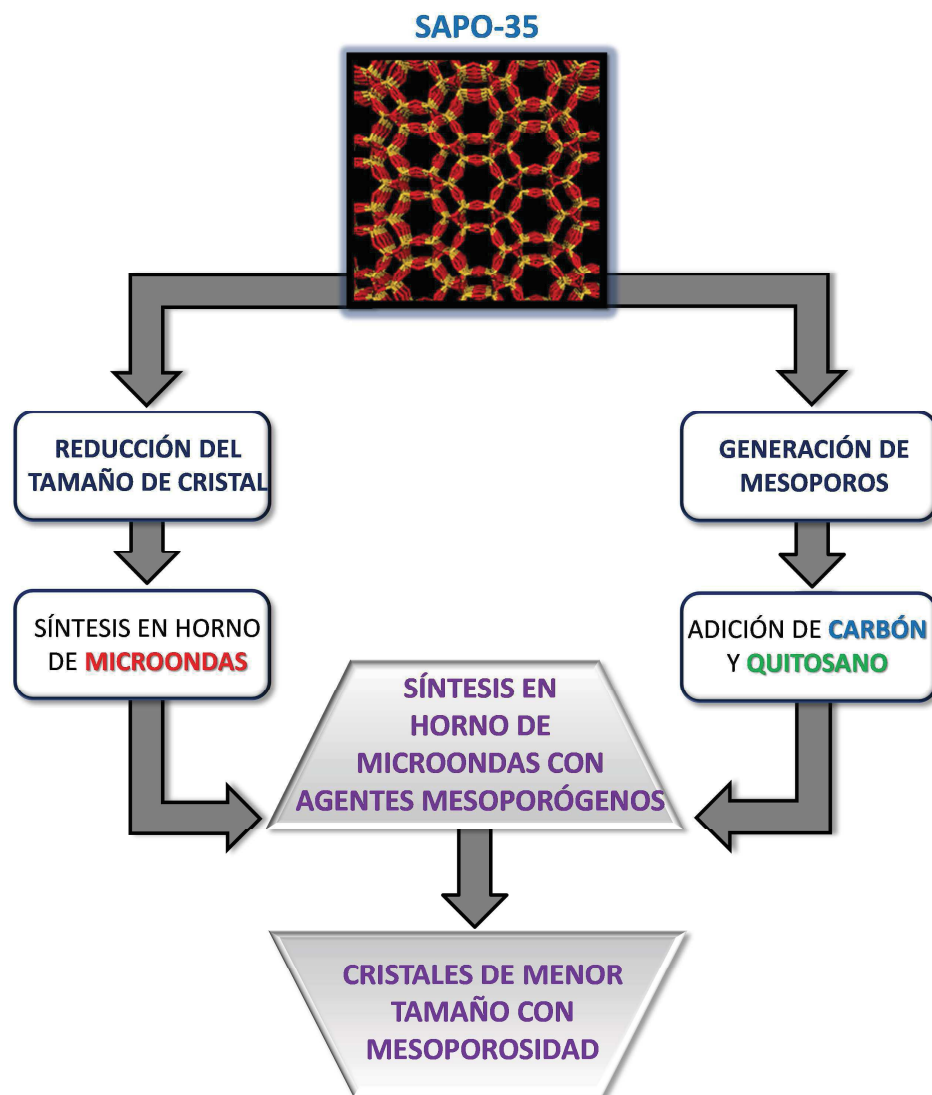
De los distintos experimentos llevados a cabo a lo largo de este capítulo, puede concluirse que es posible el control de la incorporación de silicio en la red AlPO_4 modificando las condiciones de síntesis del material SAPO-35. Es posible la preparación de SAPO-35 en las condiciones experimentales empleadas con un amplio rango de contenido de silicio. La distribución de silicio en los distintos entornos posibles puede verse modificada al variar la cantidad de sílice que se incorpora al gel de síntesis, así como al variar el tipo de calefacción entre estufa convencional, estufa con rotación y horno de microondas. Las fuentes de aluminio, fósforo y silicio empleadas en la síntesis también tienen un efecto en las propiedades fisicoquímicas de los materiales. El hidróxido de aluminio resultó ser la fuente con la que se obtiene SAPO-35 en un rango más amplio de condiciones de síntesis. La comparación del comportamiento catalítico entre las distintas muestras se ve dificultado por la escasa estabilidad de los catalizadores en relación el tiempo requerido para el análisis de los productos de reacción. Aun así, se aprecian ciertas diferencias en el comportamiento de los catalizadores en relación con sus distintas propiedades.

4.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* 179 (2012) 27-34.
- [2] U. Lohse, F. Vogt, J. Richtermendau, *Crystal Research and Technology* 28 (1993) 1101-1107.
- [3] A.M. Prakash, M. Hartmann, L. Kevan, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 932-941.
- [4] N. Venkatathri, J.W. Yoo, *Applied Catalysis A: General* 340 (2008) 265-270.
- [5] C.A.M. B.M.Lok, R.L.Patton, R.T.Gajeck, T.R. Cannan, E.M. Flanigen, US Patent 4440871, 1984.
- [6] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* 213 (2013) 219-225.
- [7] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Applied Catalysis A: General* 472 (2014) 72-79.
- [8] T. Alvaro-Munoz, E. Sastre, C. Marquez-Alvarez, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 4330-4339.
- [9] J. Chen, J. Li, Y. Wei, C. Yuan, B. Li, S. Xu, Y. Zhou, J. Wang, M. Zhang, Z. Liu, *Catalysis Communications* 46 (2014) 36-40.
- [10] B. Li, P. Tian, J. Li, J. Chen, Y. Yuan, X. Su, D. Fan, Y. Wei, Y. Qi, Z. Liu, *Chinese Journal of Catalysis* 34 (2013) 798-807.
- [11] Z.D. Zhu, M. Hartmann, L. Kevan, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 2781-2787.
- [12] M.A. Djieugoue, A.M. Prakash, L. Kevan, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 6452-6461.
- [13] D. Wang, P. Tian, D. Fan, M. Yang, B. Gao, Y. Qiao, C. Wang, Z. Liu, *Journal of Colloid and Interface Science* 445 (2015) 119-126.
- [14] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [15] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.

CAPÍTULO 5

Preparación de SAPO-35 empleando agentes generadores de mesoporosidad



CAPÍTULO 5

ÍNDICE:

5.1. INTRODUCCIÓN	160
5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	161
5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35	161
5.2.1.1. <i>Preparación de los materiales referencia sin aditivos</i>	<i>161</i>
5.2.1.2. <i>Síntesis de SAPO-35 con carbón como aditivo mesoporógeno</i>	<i>162</i>
5.2.1.3. <i>Síntesis de SAPO-35 con quitosano como aditivo mesoporógeno</i>	<i>163</i>
5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	163
5.2.2.1. <i>Propiedades fisicoquímicas de las muestras SAPO-35 sintetizadas con carbón</i>	<i>164</i>
5.2.2.2. <i>Propiedades fisicoquímicas de las muestras SAPO-35 preparadas con quitosano</i>	<i>174</i>
5.2.3. ENSAYO CATALÍTICO DE LOS MATERIALES PREPARADOS	183
5.3. CONCLUSIONES	188
5.4. BIBLIOGRAFÍA	188

5.1. INTRODUCCIÓN

Tal y como se ha podido comprobar en el apartado de catálisis del capítulo anterior, el principal inconveniente de los materiales SAPO-35 como catalizadores del proceso MTO es la rápida desactivación que sufren. Muchas líneas de investigación se centran en facilitar la difusión y así mejorar la accesibilidad a los centros activos de los materiales zeolíticos y, por tanto, retrasar su desactivación no sólo en el proceso MTO, también en otros procesos químicos. Para ello se tiende a emplear estrategias que no alteren su naturaleza química [1-3]. Una posible manera de facilitar el acceso de los reactivos hasta los centros ácidos y mejorar la difusión de reactivos y productos es la generación de mesoporosidad en los materiales, de manera que además del sistema microporoso propio de los materiales zeolíticos, exista un sistema mesoporoso adicional [4-7].

En este capítulo se emplean aditivos mesoporógenos con el fin de mejorar la accesibilidad de los centros ácidos de los catalizadores parcialmente desactivados por deposición de coque y así aumentar el tiempo de vida de los materiales SAPO-35 en el proceso MTO. Los aditivos seleccionados son microesferas de carbón y un biopolímero hidrofílico obtenido por desacetilación de la quitina y conocido como quitosano, constituido por cadenas de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina. Además, se ha utilizado el aminoazúcar glucosamina, monómero principal constituyente del quitosano. Debido a la relevancia de los resultados obtenidos empleando como aditivo glucosamina, estos se discutirán de manera independiente en el Capítulo 6. El empleo de dichos aditivos se combina en algunos casos con el uso del horno de microondas como método de calefacción. La síntesis hidrotermal asistida por microondas, además de acortar el tiempo de síntesis de los materiales zeolíticos, proporciona cristales de menor tamaño [8-10]. De este modo se espera que al combinar ambas estrategias se obtengan cristales de menor tamaño con mesoporos en su estructura. Si ambos efectos se suman, se obtendrán materiales con caminos de difusión más cortos y con una mayor accesibilidad. Al acortar los caminos difusionales, disminuirá la probabilidad de que tengan lugar reacciones secundarias de formación de coque, mejorándose presumiblemente la estabilidad de los materiales como catalizadores del proceso MTO.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES SAPO-35

Para desarrollar los objetivos propuestos en el capítulo, se han llevado a cabo distintas series de experimentos de síntesis hidrotermal de los materiales variando la cantidad y tipo de agente mesoporógeno empleado, pero manteniendo una proporción molar de silicio constante en los geles de síntesis (0.6). Se emplean para la síntesis hidróxido de aluminio y Aerosil como fuentes de aluminio y silicio. Del mismo modo que en todos los materiales descritos en el capítulo anterior, se emplea hexametenimina (HMI) como agente director de estructura de los zeotipos. Las composiciones de los geles de síntesis así como las condiciones experimentales empleadas para la obtención de los materiales (temperatura y tiempo de síntesis) son las mismas que en el Capítulo 4, de manera que las muestras de ambos capítulos puedan compararse directamente. Para la preparación de los materiales porosos se utilizará una estufa convencional, una estufa con rotación y un horno de microondas.

5.2.1.1. Preparación de los materiales referencia sin aditivos

Las muestras de SAPO-35 preparadas sin aditivos en el capítulo anterior (Capítulo 4, Sección 4.2.1) se emplean como referencia para evaluar el efecto de los agentes generadores de mesoporosidad que se utilizarán en este capítulo. Los materiales SAPO-35 del capítulo 4 que se seleccionan como referencia son los que se muestran en la Tabla 5.1 en la que se ha mantenido la nomenclatura de las muestras empleada originalmente.

Tabla 5.1. Condiciones experimentales para la síntesis de los distintos materiales SAPO-35 referencia preparados con hidróxido de aluminio y Aerosil y rendimientos máxicos obtenidos.

Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	pH _{gel}	pH _{crist}	Calefacción	t (horas)	ρ sólido (% peso)
S35-0.6-24E	6.81	6.85	Estático	24	20
S35-0.6-24A	6.81	6.80	Agitación	24	22
S35-0.6-MW	6.67	6.52	Microondas	1	22

5.2.1.2. Síntesis de SAPO-35 con carbón como aditivo mesoporógeno

Los materiales SAPO-35 se preparan en condiciones experimentales similares a los materiales referencia pero añadiendo a cada gel de síntesis un determinado porcentaje de carbón tal y como se describe en la sección experimental (Capítulo 3, Sección 3.2.2.4). La cantidad de carbón añadida se selecciona de manera que los materiales SAPO-35 obtenidos sean comparables con materiales SAPO-34 y SAPO-18 preparados en el Grupo de Tamices Moleculares en condiciones similares. Para la obtención de materiales con fase **LEV** pura ha sido necesario variar la cantidad de agente director de estructura que se emplea en la síntesis hasta encontrar un valor óptimo. Las condiciones experimentales de síntesis se resumen en la Tabla 5.2. De entre las muestras preparadas en la estufa sólo se obtiene **LEV** como fase pura a partir de geles con una proporción molar de HMI de 1.75. Dicha composición es la que se selecciona para preparar los materiales en el microondas, pudiendo sintetizarse SAPO-35 en un tiempo notablemente menor (Tabla 5.2).

Tabla 5.2. Condiciones experimentales para la síntesis de los distintos materiales SAPO-35 sintetizados con carbón como agente generador de mesoporosidad, fases obtenidas y rendimientos máxicos.

Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : yHMI: $55\text{H}_2\text{O}$. En cada gel se incorpora un 4.25% en peso de carbón sobre el peso total de gel.

Muestra	y	Calefacción	t (horas)	Fase	ρ sólido (% peso)
S35-CB-1.5-24E	1.50	Estático	24	LEV+AFI	-
S35-CB-1.5-24A		Agitación	24	LEV+AFI	-
S35-CB-1.5-48E		Estático	48	LEV+AFI	-
S35-CB-1.5-48A		Agitación	48	LEV+AFI	-
S35-CB-2-24E	2.00	Estático	24	LEV+AFI	-
S35-CB-2-24A		Agitación	24	LEV+AFI	-
S35-CB-2-48E		Estático	48	LEV+AFI	-
S35-CB-2-48A		Agitación	48	LEV+AFI	-
S35-CB-1.75-48E	1.75	Estático	48	LEV	26
S35-CB-1.75-48A		Agitación	48	LEV	26
S35-CB-1.75-120E		Estático	120	LEV+AFI	-
S35-CB-1.75-120A		Agitación	120	LEV+AFI	-
S35-CB-1.75-2MW	1.75	Microondas	2	LEV	25
S35-CB-1.75-4MW		Microondas	4	LEV	26

5.2.1.3. Síntesis de SAPO-35 con quitosano como aditivo mesoporógeno

Los materiales SAPO-35 de esta sección se preparan empleando la misma composición molar seleccionada anteriormente ($1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$), añadiendo diferentes cantidades de quitosano. Los porcentajes de quitosano empleados referido a peso total del gel (x), así como las condiciones experimentales se detallan en la Tabla 5.3. En este caso se ensayan dos cantidades de quitosano: 1.5 y 2 % en peso. Se observa en general que son necesarios tiempos de síntesis más largos para lograr materiales con fase LEV pura. Empleando horno de microondas como método de calefacción para la síntesis hidrotermal, es posible reducir drásticamente los tiempos de síntesis, siendo necesarias 24 ó 48 horas para la obtención del material en estufa, y solamente 4 horas para su preparación en microondas.

Tabla 5.3. Condiciones experimentales de síntesis de los materiales SAPO-35 preparados con quitosano como agente generador de mesoporosidad, fases obtenidas y rendimientos máxicos.

Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : yHMI: $55\text{H}_2\text{O}$. En cada gel se incorpora una proporción x de quitosano sobre el peso total de gel.

Muestra	x (%)	pH _{gel}	pH _{crist}	Calefacción	t (horas)	Fase	ρ sólido (% peso)
S35-2Q-24E	2.00	6.8	7.2	Estático	24	LEV+Impureza	-
S35-2Q-24A			7.2	Agitación	48	LEV+Impureza	-
S35-2Q-48E			7.3	Estático	24	LEV	19
S35-2Q-48A			7.3	Agitación	48	LEV+Impureza	-
S35-1.5Q-24E	1.50	6.3	7.8	Estático	24	LEV+AFI	-
S35-1.5Q-24A			7.9	Agitación	48	LEV	19
S35-1.5Q-48E			7.0	Estático	24	LEV	19
S35-1.5Q-48A			8.1	Agitación	48	LEV+AFI	-
S35-2Q-2MW	2.00	6.3	7.9	Microondas	2	LEV+AFI	-
S35-2Q-4MW			8.1	Microondas	4	LEV+AFI	-
S35-1.5Q-2MW	1.50	6.5	7.2	Microondas	2	LEV+AFI	-
S35-1.5Q-4MW			7.2	Microondas	4	LEV	19

5.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS

La caracterización completa de las muestras correspondientes a los materiales cuya preparación se describe en el Capítulo 4 se detalla en dicho Capítulo (Sección 4.3.2.1). Tal y como se ha indicado, dichas muestras se emplearán como referencia para compararlas con los materiales SAPO-35 preparados con aditivos mesoporógenos

en este capítulo. De esa manera, se desarrollarán dos apartados: en primer lugar se estudiarán las propiedades de los materiales sintetizados con carbón en relación a las de las muestras referencia. Posteriormente se hará lo mismo con las muestras sintetizadas con quitosano.

5.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de las muestras SAPO-35 sintetizadas con carbón

Cuando los materiales SAPO-35 se preparan con nanoesferas de carbón en los geles de síntesis, es necesario modificar el contenido el agente director de estructura (HMI) hasta llegar a una proporción molar con la que se obtienen materiales con fase **LEV**. Como se comprueba por difracción de rayos, si la cantidad de ADE en los geles es demasiado alta o demasiado baja, aparecen picos correspondientes a materiales de tipo **AFI** y a otra fase cristalina que no ha podido identificarse además de las reflexiones propias de los materiales de estructura **LEV** (Fig.5.1), obteniéndose SAPO-35 como fase pura solamente cuando se prepara con una proporción molar de agente director de estructura en el gel de síntesis de 1.75. Además, cuando los geles preparados con proporción molar de agente director de estructura de 1.75 se someten a cristalización hidrotermal durante tiempos más largos de 48 horas, de nuevo se forma además de levinita, cierta cantidad de **AFI**, tal y como se comprueba en los difractogramas de la Figura 5.1.

Para la síntesis de los materiales en el microondas, se selecciona la composición para la cual fue posible obtener SAPO-35 en la estufa convencional y dos tiempos de síntesis: 2 y 4 horas. En ambos casos se obtiene **LEV** como fase pura (Fig.5.2).

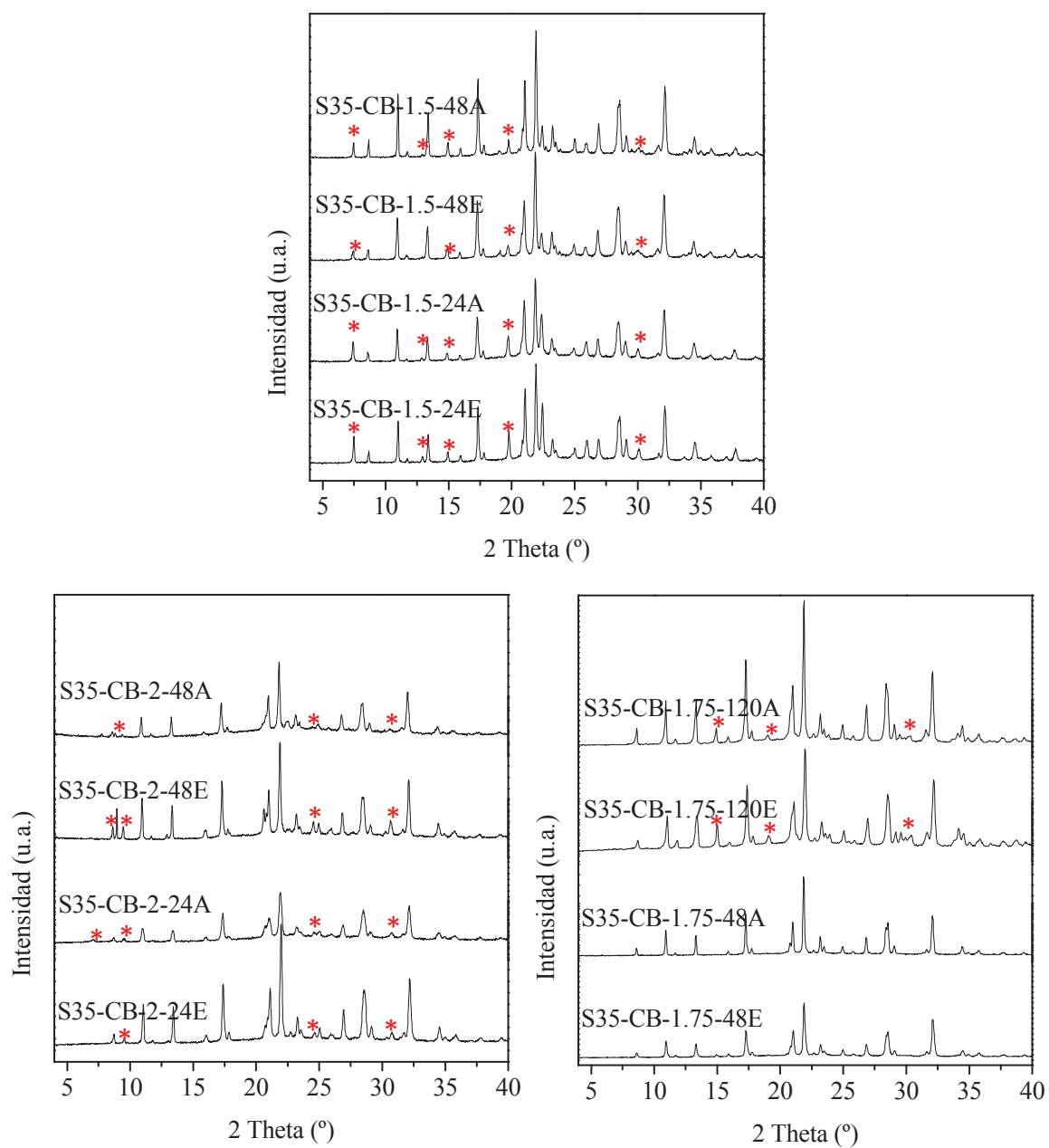


Figura 5.1. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con carbón en la estufa en distintas condiciones. *Picos no correspondientes con el patrón de la fase LEV [11].

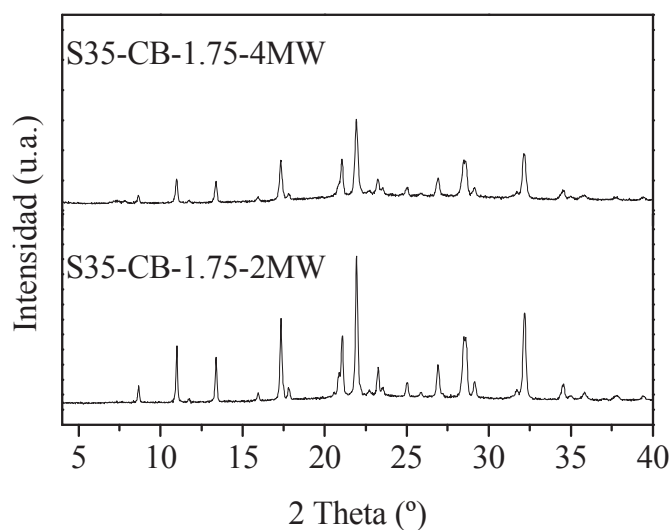


Figura 5.2. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con carbón en el horno de microondas.

Para verificar la correcta incorporación del agente director de estructura y del carbón empleado como aditivo, se recurre al análisis termogravimétrico. Con la intención de facilitar la comparación con las muestras preparadas consideradas referencia, las que han sido preparadas sin aditivos, se muestran en la misma figura los perfiles de TGA de las muestras preparadas con y sin carbón en distintas condiciones de síntesis. Así mismo, se emplea el análisis termogravimétrico para comprobar que la eliminación del ADE y el carbón en la calcinación de los materiales ha sido completa. Los perfiles de TGA de los materiales antes y después de su calcinación se muestran en la Figura 5.3. Estos resultados indican que la combustión del ADE y el aditivo ocluidos en el interior del material tiene lugar en varios pasos. En primer lugar se registra una pérdida de peso a temperaturas menores de 250°C (I). Dicha pérdida puede ser asociable con la liberación de las moléculas de agua físisorbidas en el material. Posteriormente, a temperaturas aún bajas (250-400°C), se registra una pérdida (II) que es notablemente más marcada en las muestras preparadas con carbón. Dicha pérdida de peso podría ser asociable al carbón presente en el sólido que no está ocluido en el interior del material, de manera que resulta fácilmente eliminable. Tal y como se aprecia en los perfiles de TGA (Fig.5.3), la segunda pérdida registrada es notablemente más acusada en las muestras que contienen carbón que en la muestra referencia. La tercera pérdida se registra entre 400 y 570°C (III), y se asocia principalmente a la descomposición térmica y desorción del agente director de estructura. A pesar de que dicha pérdida es también ligeramente más intensa en las muestras que contienen carbón, es la cuarta y última pérdida de peso (IV),

correspondiente a las temperaturas entre 570 y 900°C, la que más claramente puede asociarse a la eliminación del agente mesoporógeno del seno del material, aunque la mayor contribución a esta pérdida de peso sea la eliminación de parte del ADE tal y como se aprecia en el perfil de la muestra referencia (Fig.5.3). Por lo tanto, empleando análisis termogravimétrico ha podido comprobarse que el carbón efectivamente se incorpora en los sólidos, y que parte de él está poco retenida en el material, es decir, está en la parte superficial, y otra parte está embebida en el seno de los cristales.

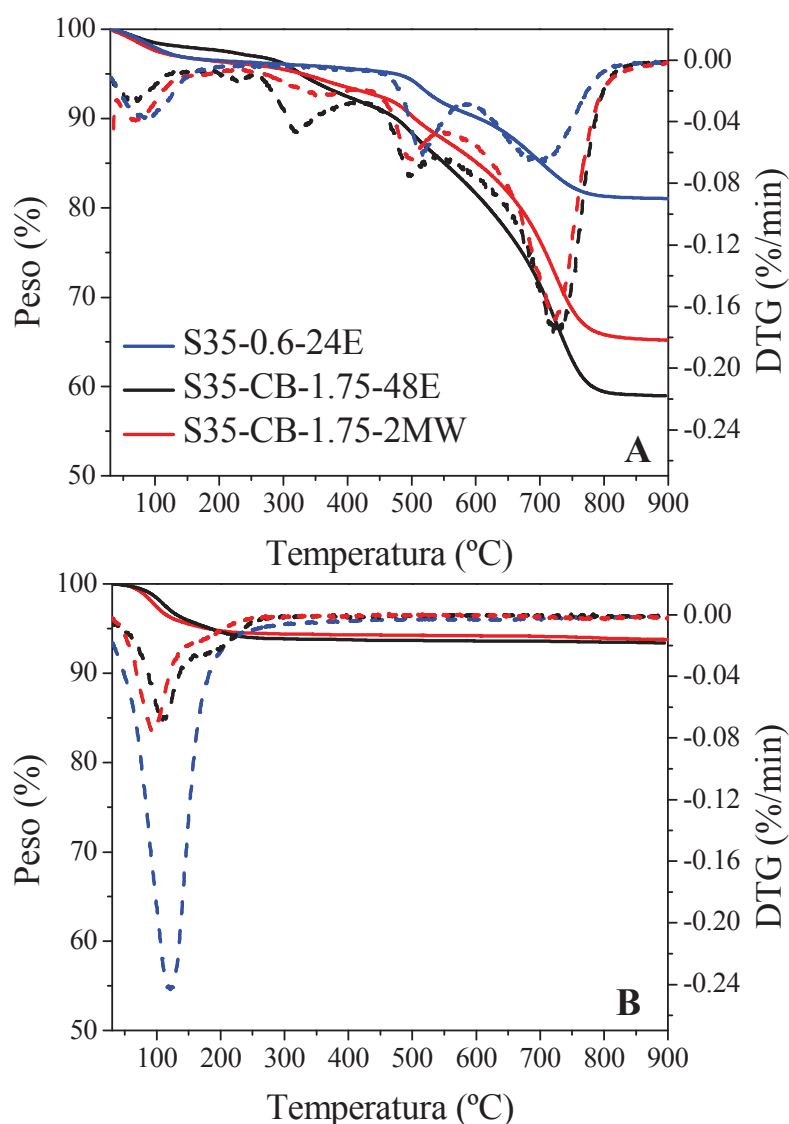


Figura 5.3. A: Análisis termogravimétricos de muestras seleccionadas no calcinadas. **B:** Análisis termogravimétricos de las muestras calcinadas. Se representa con la línea continua la variación en peso y con la línea discontinua su derivada.

En la Tabla 5.4 se han cuantificado las distintas pérdidas de peso correspondientes a los pasos señalados anteriormente. De dichos valores cabe destacar que en las muestras en las que se incorpora carbón en los geles de síntesis, el valor de la pérdida de peso a temperaturas elevadas (IV) es notablemente mayor. Del mismo modo, la pérdida a temperaturas entre 250 y 400°C (pérdida II) es más cuantiosa en las muestras que contienen carbón. La magnitud de todas las pérdidas de peso asociadas a la combustión del carbón es mayor en el caso de la muestra preparada en la estufa que en el caso de la muestra sintetizada en el microondas (Tabla 5.4).

Tabla 5.4. Porcentaje de pérdida de peso en los distintos rangos de temperatura detectados en el análisis termogravimétrico de la muestra de SAPO-35 referencia y muestras preparadas con carbón como aditivo.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				II+III+IV/ g óxido
	I (T<250°C)	II (250°C < T < 400°C)	III (400°C < T < 570°C)	IV (T>570°C)	
S35-0.6-24E	3.7	0.68	4.56	9.99	0.80
S35-CB-1.75-48E	2.96	4.58	8.69	24.74	0.93
S35-CB-1.75-2MW	3.95	2.53	6.78	21.51	0.89

Los materiales SAPO-35 se calcinan para llevar a cabo su caracterización y ensayo catalítico. Para poder evaluar la acidez, la capacidad de adsorción y las capacidades catalíticas de los materiales, es necesario calcinarlos para eliminar toda la materia orgánica ocluida en su interior, formar los centros ácidos y que estos sean accesibles. Durante el proceso de calcinación se elimina por combustión el aditivo empleado en la síntesis generándose mesoporos en el material. Debido al elevado contenido de carbono de las muestras, se requiere un programa de calcinación más largo para la completa eliminación del ADE y el aditivo. De ese modo se emplea un ciclo de calcinación que dura en total 21h en el que, además, se mantiene el material bajo atmósfera de nitrógeno durante un tiempo más prolongado, preservando así la estructura de ser dañada por la combustión violenta de los materiales carbonosos retenidos en su interior (ver Capítulo 3, Sección 3.3). Con la intención de verificar que el agente director de estructura así como el agente generador de mesoporosidad se han eliminado correctamente del material, se realizaron análisis termogravimétricos de las muestras después de su calcinación (Fig.5.3.B). Tal y como se muestra en la figura, los termogramas tienen una única pérdida correspondiente a la desorción del agua.

Como es de esperar, el aspecto de las muestras cambia durante la calcinación, siendo antes de la misma de color negro intenso debido a la presencia de carbón en el

sólido y blanquecino tras la eliminación del ADE y el agente mesoporógeno (Fig.5.4).

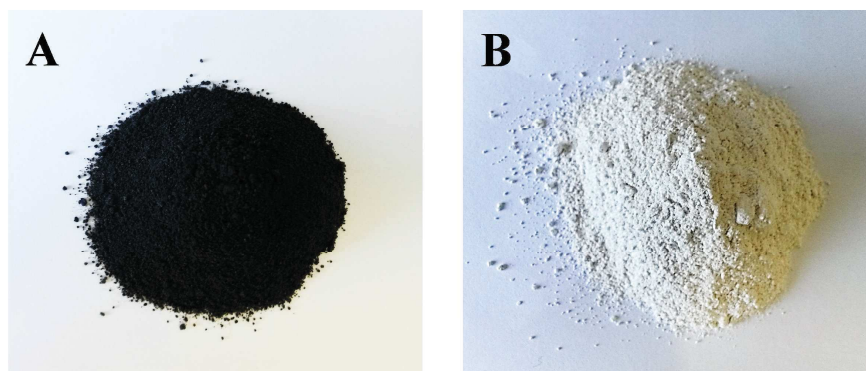


Figura 5.4. Aspecto de las muestras preparadas con carbón como aditivo mesoporógeno antes y después de su calcinación. **A:** Muestra S35-CB-1.75-48E antes de su calcinación **B:** Muestra S35-CB-1.75-48E una vez calcinada.

Para confirmar que los materiales mantienen la fase cristalina tras el largo proceso de calcinación al que son sometidos se estudian por difracción de rayos X. En la Figura 5.5 se presentan los difractogramas de las muestras de SAPO-35 antes y después de su calcinación. En ellos se observa que, a pesar la ligera reducción en la intensidad de los picos, las muestras mantienen la estructura **LEV** después de su calcinación. Únicamente se observa un ligero desplazamiento de los picos de difracción a ángulos mayores, lo que indica una cierta reducción de las dimensiones de la celda unidad al eliminar el orgánico del interior de los cristales.

Después de la calcinación de los materiales, el tamaño y la morfología de los cristales se estudiaron por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras preparadas en la estufa conservan las mismas características morfológicas que la muestra referencia (Fig.4.2, Fig.5.6), formándose cristales de tamaño superior a las 50 micras y con intercrecimientos. En las muestras preparadas con carbón en la estufa, pueden apreciarse pequeños contrastes más oscuros en la superficie de los cristales, asociables a posibles huecos formados una vez que se ha eliminado el agente generador de mesoporosidad de la superficie cristalina.

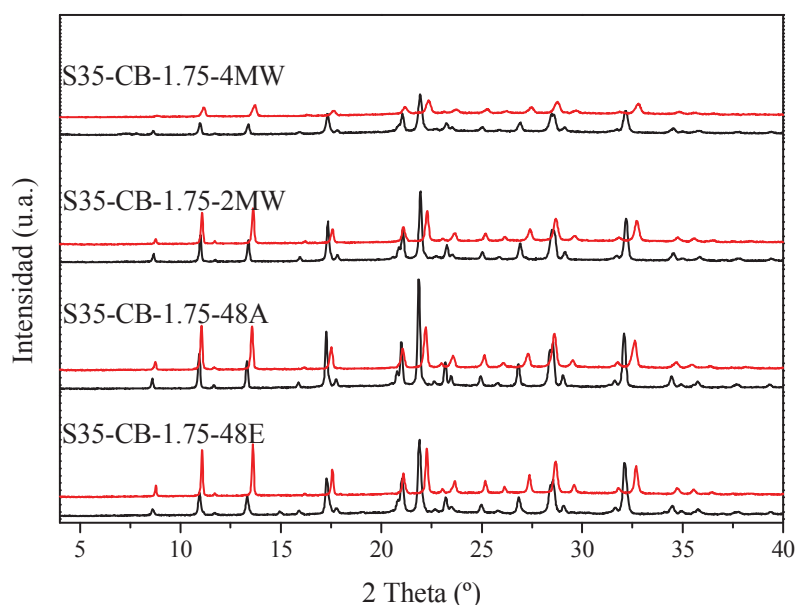


Figura 5.5. Patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con carbón en distintas condiciones antes y después de su calcinación. En color negro se muestran los patrones de las muestras antes de haber sido sometidas a calcinación, y en rojo las muestras después.

En cuanto a las muestras sintetizadas empleando el horno de microondas, cabe destacar que la presencia de carbón inhibe de algún modo el efecto de reducción del tamaño cristalino que tiene la síntesis asistida por microondas. En relación con los cristales de la muestra S35-0.6-MW (Fig.4.9), los obtenidos en este caso son de tamaño notablemente mayor y presentan una mayor proporción de intercrecimientos (Fig.5.6). Sorprendentemente, la muestra obtenida en el microondas con un tiempo de cristalización mayor (S35-CB-1.75-4MW) presenta una mayor proporción de material que aparentemente podría ser no cristalino que la muestra preparada a un tiempo más corto (S35-CB-1.75-2MW). Esto podría explicar la menor intensidad de los picos de difracción de la muestra sintetizada durante 4 horas con respecto a la muestra sintetizada durante 2 horas.

De las micrografías puede concluirse que el efecto inicialmente esperado de reducción del tamaño cristalino de las muestras preparadas con carbón por síntesis en microondas no tiene lugar. Dada la escasa diferencia observada entre los materiales preparados en la estufa con o sin agitación se selecciona solamente la muestra S35-CB-1.75-48E para su estudio completo. Del mismo modo, se llevará a cabo la caracterización completa y el ensayo catalítico en el proceso MTO de la muestra S35-

CB-1.75-2MW, rechazando la muestra preparada en el microondas a tiempos más largos por tener una mayor proporción de material amorfo.

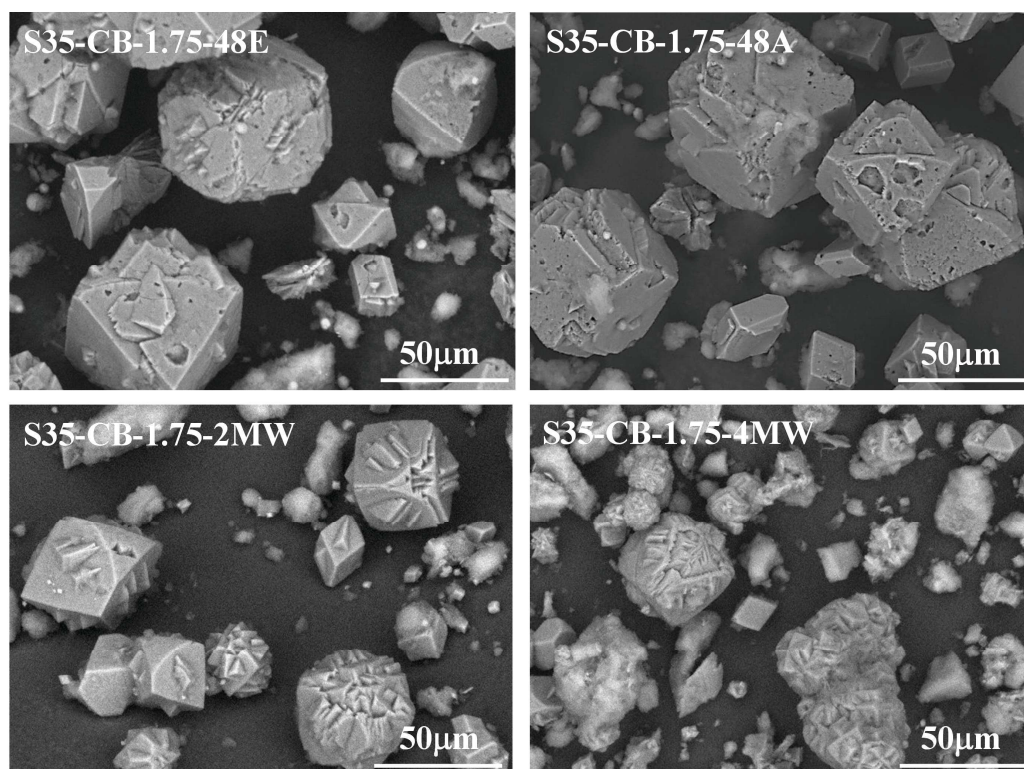


Figura 5.6. Micrografías SEM de muestras SAPO-35 calcinadas, sintetizadas con carbón en la estufa y en el horno de microondas.

Los materiales calcinados fueron analizados por adsorción-desorción de N_2 para determinar sus propiedades texturales y su capacidad de adsorción. De nuevo, los materiales preparados en este capítulo se comparan con los tomados como materiales referencia, sintetizados en las mismas condiciones sin emplear ningún agente generador de mesoporosidad. La isoterma de la muestra S35-0.6-24E presenta, como se comprobó en el Capítulo 4, una forma similar a las isotermas de tipo I que corresponden, según la IUPAC, a materiales microporosos [12]. La isoterma del material referencia preparado en el microondas (S35-0.6-MW), por otra parte, tiene una marcada pendiente a valores intermedios de presión parcial y un pequeño ciclo de histéresis a valores altos. En las isotermas correspondientes a los materiales preparados empleando carbón como aditivo, se registran ciclos de histéresis acompañados de una mayor pendiente en la isoterma a valores medios-altos de presión relativa, lo que puede ser indicativo de la existencia de una cierta mesoporosidad en

las muestras (Fig.5.7). Se aprecia que la pendiente de las isothermas a valores medios de presión parcial es mayor en las muestras que se sintetizan en el microondas que en las muestras que se sintetizan en la estufa.

A partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se calculan los valores de superficie específica y volumen de poro de los materiales. Dichos valores se recogen en la Tabla 5.5. Las muestras preparadas con carbón presentan valores de superficie externa (entendiendo “externa” como “no microporosa”, es decir, incluyendo el área de la superficie externa de los cristales y el área superficial meso o macroporosa) notablemente mayores que las muestras referencia obtenidas en las mismas condiciones de síntesis. La diferencia es especialmente marcada cuando se comparan las muestras preparadas en la estufa, ya que al comparar las muestras sintetizadas en el microondas, es necesario tener en cuenta que la muestra de microondas sin carbón ya tiene una mayor superficie externa debido a la reducción del tamaño cristalino que se logra. Probablemente el aumento en la superficie y volumen no microporosos en las muestras preparadas con carbón se debe a la formación de meso y macroporos tras la calcinación de las muestras tal y como se describe anteriormente en bibliografía relacionada [13].

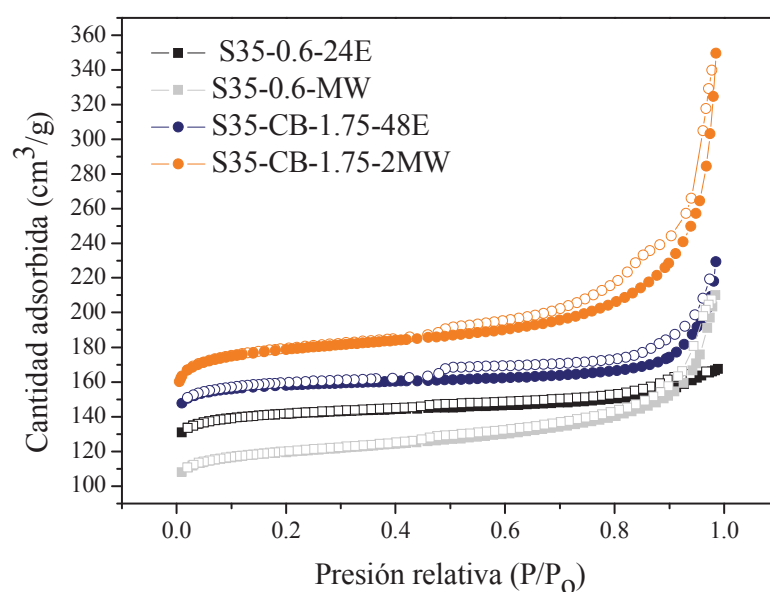


Figura 5.7. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de las muestras de SAPO-35 preparadas con carbón en relación con las muestras preparadas sin aditivos. Para facilitar la lectura del gráfico, se ha desplazado 30 unidades arriba la de la muestra S35-CB-1.75-48E y 50 la de la muestra S35-CB-1.75-2MW. Los símbolos completos representan la adsorción y los vacíos la desorción.

Tabla 5.5. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 después de su calcinación, calculadas a partir de las isothermas.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.6-24E	514	20	0.21	0.05
S35-0.6-MW	423	52	0.14	0.16
S35-CB-1.75-48E	438	41	0.19	0.10
S35-CB-1.75-2MW	544	62	0.22	0.20

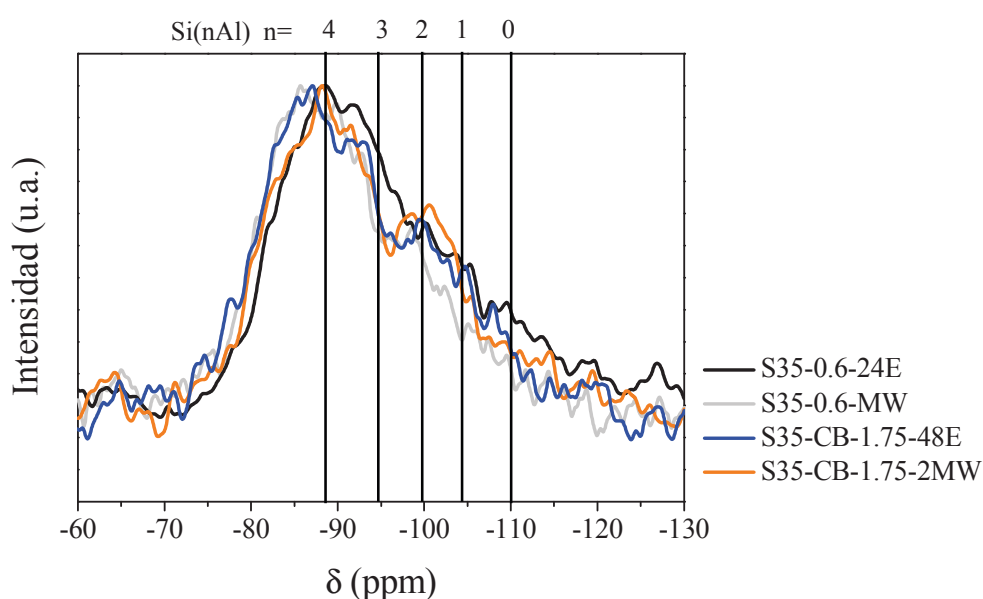
La cantidad de silicio incorporada en los sólidos se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Así se comprueba que la adición de carbón a los geles de síntesis no causa marcadas diferencias de composición en los materiales silicoaluminofosfato obtenidos, aunque sí se registra una incorporación de silicio ligeramente más alta en las muestras preparadas con carbón que en las que se sintetizan sin aditivos (Tabla 5.6). En los materiales preparados en el horno de microondas, la incorporación de silicio es mayor que en las sintetizadas en la estufa. Tal y como se ha indicado en los casos anteriores, para evaluar la cantidad y fortaleza de los centros ácidos en los materiales de tipo SAPO no es suficiente con cuantificar la cantidad de silicio incorporado en los sólidos, sino que hay que comprobar cuál ha sido el mecanismo de incorporación mediante resonancia magnética nuclear (²⁹Si CP/MAS RMN).

En los espectros de todos los materiales (Fig.5.8) aparece una señal principal en torno a -89 ppm, desplazamiento químico correspondiente a los entornos Si(4Al). Dicha señal tiene hombros a valores de desplazamiento químico asociables a otros de los posibles entornos de silicio en los materiales tal y como se muestra en la figura. En cualquier caso, todas las muestras poseen espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN similares, por lo que se puede concluir que la incorporación del carbón no altera al tipo de incorporación de silicio en la red (que se incorpora mayoritariamente como átomos aislados rodeados por 4 átomos de Al) por lo que no se esperaría una diferencia de acidez importante entre las muestras.

Tabla 5.6. Composición química de las muestras calcinadas preparadas con carbón en comparación con las muestras calcinadas preparadas sin aditivos.

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-0.6-24E	$\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.14	1.1
S35-0.6-MW	$\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.15	1.2
S35-CB-1.75-48E	$\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.38}\text{O}_2$	0.13	0.16	1.2
S35-CB-1.75-2MW	$\text{Si}_{0.17}\text{Al}_{0.44}\text{P}_{0.39}\text{O}_2$	0.13	0.17	1.3

*El valor de silicio incorporado se define como la relación entre $[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Sólido}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Gel}}$.

**Figura 5.8.** Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras SAPO-35 preparadas con carbón después de su calcinación comparadas con las muestras referencia también calcinadas.

5.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de las muestras SAPO-35 preparadas con quitosano

Tal y como se indicó anteriormente, también se plantea la posible la obtención de materiales con porosidad jerarquizada por incorporación en los geles de síntesis del biopolímero hidrofílico quitosano, un derivado de la quitina, producto que se extrae principalmente del exoesqueleto de crustáceos. Dicho biopolímero podría actuar como agente generador de mesoporosidad de modo similar al carbón. Para evaluar si dicho efecto tiene lugar se preparan geles con dos cantidades distintas de quitosano, tal y

como se indica en la Tabla 5.3, y se cristalizan los materiales tanto en la estufa convencional como en el horno de microondas. Los patrones de difracción de rayos X de las muestras de SAPO-35 sintetizadas incorporando quitosano a los geles de síntesis se muestran en la Figura 5.9 y la Figura 5.10. Analizando primero las muestras preparadas en la estufa se observa que cuando se preparan los materiales incorporando un 2% de quitosano en el gel de síntesis sólo se obtiene SAPO-35 como fase pura después de 48 horas de cristalización en estático. En las demás condiciones de síntesis, el difractograma del material muestra picos que corresponden a una posible impureza de **AFI** y algunos picos correspondientes a impurezas que no han podido identificarse. En el caso de las muestras sintetizadas incorporando un 1.5% de quitosano al gel también fue posible la obtención de SAPO-35 tras tratamiento hidrotermal en estático durante 48 horas. Además, empleando dicha composición también se obtuvo SAPO-35 por cristalización en agitación durante 24 horas (Fig 5.9). En cuanto a los materiales preparados en el horno de microondas en las condiciones experimentales que se detallan en la Tabla 5.3, no es posible obtener SAPO-35 como fase cristalográficamente pura cuando se prepara en el microondas añadiendo un 2% de quitosano. Con respecto a los geles preparados con un 1.5% de quitosano, es necesario un mayor tiempo de síntesis (4 horas) para la obtención de SAPO-35 como fase cristalográficamente pura (Fig.5.10).

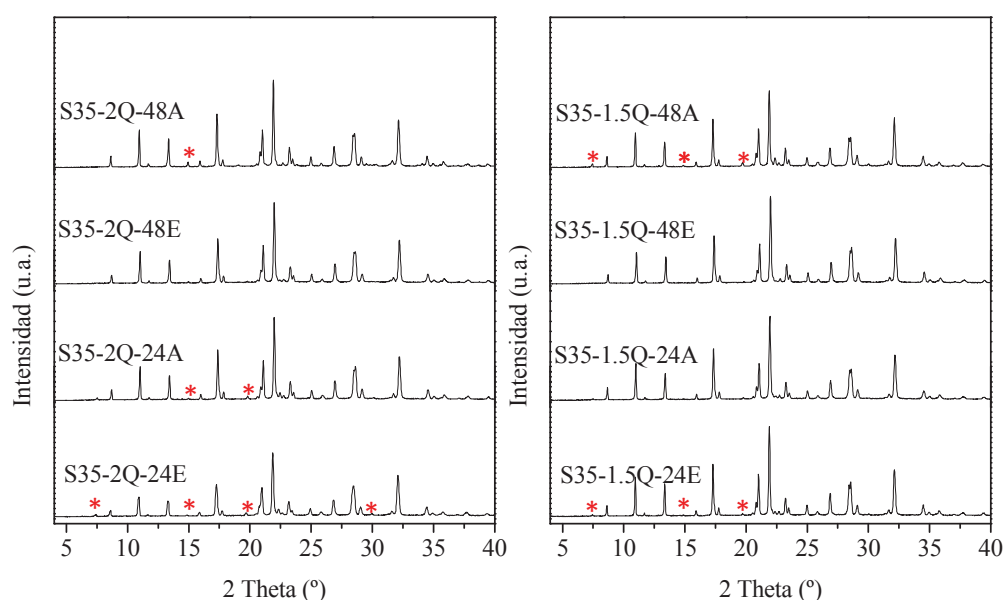


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de las muestras preparadas con quitosano en la estufa.
 *Picos no correspondientes con el patrón de la fase LEV [11], asignados a impurezas de **AFI** y de otra fase no identificada.

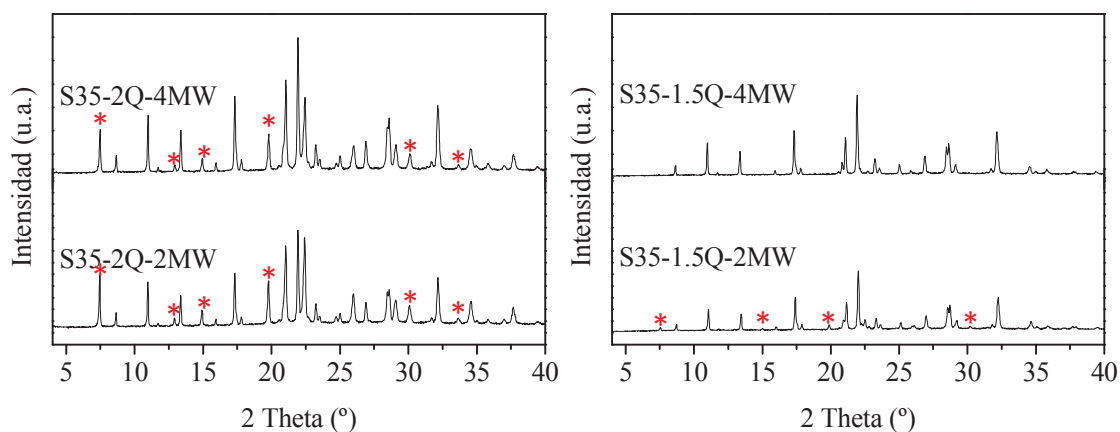


Figura 5.10. Difractogramas de rayos X de las muestras preparadas en el horno de microondas empleando quitosano como aditivo. *Picos no correspondientes con el patrón de la fase LEV [11], asignados a impurezas de AFI y de otra fase no identificada.

Una vez determinadas cuáles de las condiciones de síntesis ensayadas conducen a la obtención de materiales SAPO como fase levinita cristalográficamente pura, se procede a la caracterización completa de dichas muestras SAPO-35. Para ello en primer lugar se determina, por TGA, la incorporación del agente director de estructura así como del agente mesoporógeno en los materiales. Posteriormente se calcinan las muestras procediendo después a su caracterización. De modo similar a lo sucedido en el caso de los materiales preparados con carbón, estas muestras tienen un contenido orgánico mayor que las muestras referencia, por lo que es necesario emplear un proceso de calcinación más largo que en las muestras preparadas sin aditivos para la completa eliminación del agente director de estructura y del agente generador de mesoporosidad. Así, las muestras se someten a un tratamiento térmico que dura un total de 21 horas tal y como se describe en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.3).

La incorporación del quitosano y el ADE en los cristales de SAPO-35 se verifica empleando análisis termogravimétrico. Como se aprecia en los perfiles de TGA (Fig.5.11) la pérdida del material orgánico tiene lugar en varios pasos. A temperaturas menores de 250°C (paso I), se pierde el agua fisisorbida en el interior de los canales y cavidades del material. A temperaturas mayores, en el intervalo 250-400°C, se detecta una pérdida que en principio podría ser asociable a la combustión del quitosano (II). Dicha pérdida, tal y como puede comprobarse en la Figura 5.11.A, sólo aparece en las muestras preparadas con quitosano, siendo la pérdida en dicho intervalo prácticamente nula en la muestra referencia, tal y como se aprecia en la Tabla 5.7. El ligero aumento

en el porcentaje de quitosano del gel de síntesis en la muestra S35-2Q-48E con respecto a las muestras S35-1.5Q-48E y S35-1.5Q-4MW no provoca que la pérdida II sea más intensa (Tabla 5.7). Posteriormente hay dos pérdidas más, la primera entre 400-570°C (III) y por último entre 570-900°C (IV). La primera, a la vista de los datos de la Tabla 5.7, también podría estar relacionada con la combustión del quitosano, aunque en ambas tengan una parte de pérdida asociable a la descomposición térmica y desorción del agente director de estructura (III) y la combustión del orgánico más fuertemente retenido (IV). De ese modo, la pérdida de quitosano parece estar distribuida entre las pérdidas II y III.

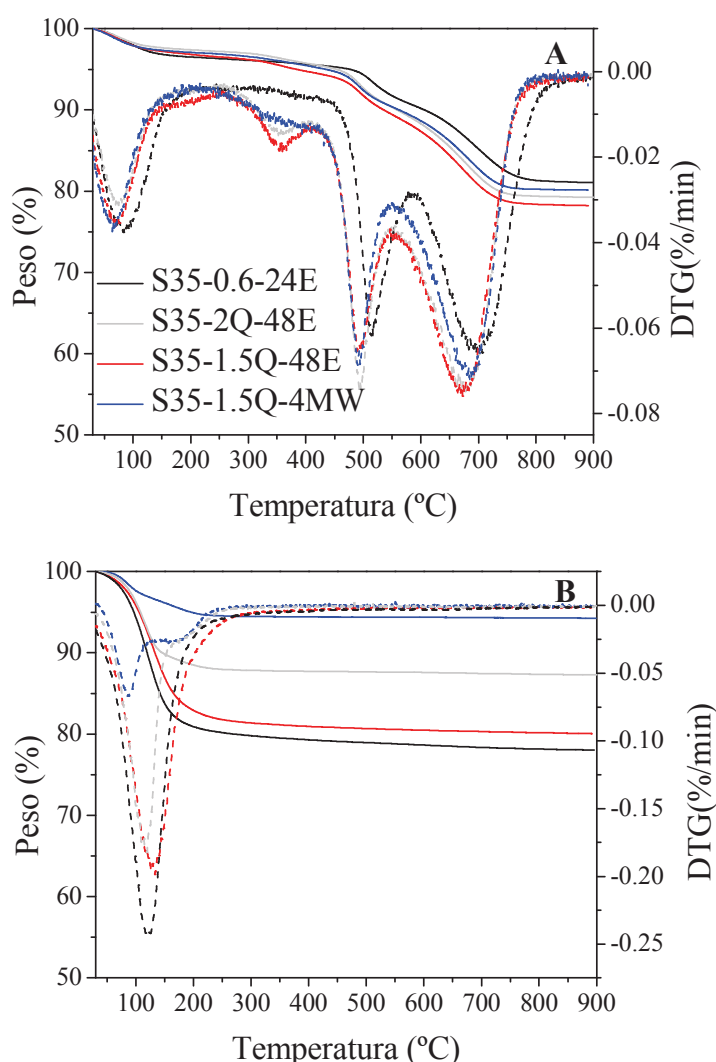


Figura 5.11. A: Análisis termogravimétricos de las muestras SAPO-35 preparadas con quitosano antes de su calcinación. **B:** Análisis termogravimétrico de las muestras SAPO-35 calcinadas. Se representa con la línea continua la variación en peso y con la línea discontinua su derivada.

Tabla 5.7. Porcentaje de pérdida de peso en los distintos rangos de temperatura detectados en el análisis termogravimétrico de las muestras de SAPO-35 referencia y preparadas con quitosano.

Muestra	Pérdida de Peso (%)				II+III+IV/ g óxido
	I (T<250°C)	II (250°C < T < 400°C)	III (400°C < T < 570°C)	IV (T>570°C)	
S35-0.6-24E	3.70	0.68	4.56	9.99	0.80
S35-2Q-48E	2.89	1.44	6.18	10.30	0.86
S35-1.5Q-48E	3.91	2.33	6.45	9.70	0.83
S35-1.5Q-4MW	3.12	1.40	5.72	9.59	0.84

Para comprobar si los materiales sintetizados soportan el largo proceso de calcinación al que son sometidos se estudia su estructura cristalina después de la calcinación por difracción de rayos X. Los difractogramas se comparan con los de las muestras antes de calcinar y se presentan en la Figura 5.12. Se aprecia que los picos característicos de la estructura levinita se mantienen, pero que en general tiene lugar una pérdida de intensidad de dichos picos probablemente debida a una cierta pérdida de cristalinidad en las muestras tras su calcinación. Sorprendentemente, dicha pérdida no se registra en la muestra S35-1.5Q-4MW, en la que, por el contrario, la intensidad de los picos aumenta ligeramente. En todos los casos, tras la calcinación, se registra un desplazamiento de los picos de difracción a valores de ángulo más bajos, lo que puede indicar una contracción de la celda unidad.

La morfología y el tamaño cristalino de los materiales se estudió empleando microscopía electrónica de barrido (SEM). No se observan grandes diferencias entre las muestras preparadas con quitosano en la estufa convencional. En los tres casos se obtienen cristales de forma irregular con una amplia distribución de tamaños (Fig.5.13). En todos los casos, los cristales muestran intercrecimientos, que hacen que tengan una superficie irregular. Por otra parte, existe una importante diferencia en cuanto a crecimiento cristalino entre unos cristales y otros, pudiéndose observar que desde la nucleación algunos han tenido un tiempo de crecimiento notablemente mayor que otros, de manera que los tamaños son diferentes. Los materiales cuyo tiempo de síntesis fue 24 horas tienen un tamaño cristalino medio de en torno a las 20 micras, aunque se miden cristales desde 5 μm a más de 30 μm . Los tamaños son ligeramente mayores en la muestra preparada a 48 horas, habiendo cristales de más de 50 μm .

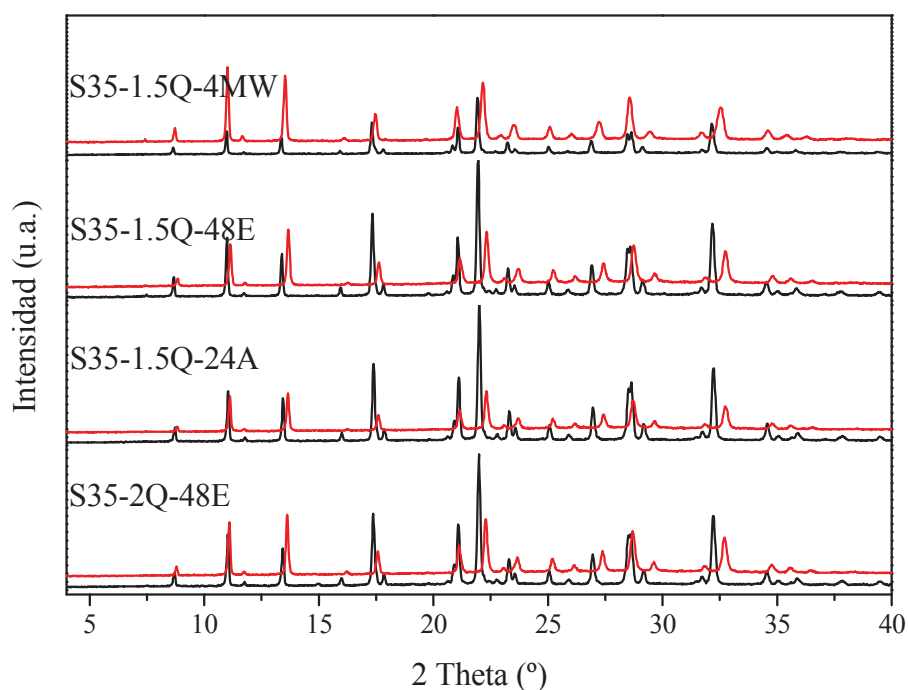


Figura 5.12. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con quitosano. Se muestran en negro los patrones de difracción de las muestras antes de su calcinación y en rojo los de las muestras calcinadas.

Por otra parte, las características morfológicas de los cristales de SAPO-35 obtenidos por cristalización asistida por microondas son marcadamente diferentes al resto (Fig.5.13). Se aprecia que la muestra S35-1.5Q-4MW tiene un tamaño cristalino medio menor que las muestras preparadas con quitosano en la estufa (en torno a 14 μ m) aunque definitivamente el hecho más llamativo es que la distribución de tamaño cristalino es mucho más estrecha. De hecho, la muestra preparada en el microondas posee un tamaño de cristal considerablemente uniforme. Tal y como se indicó en la parte experimental, cuando la síntesis se lleva a cabo en el horno de microondas la nucleación tiene lugar en múltiples puntos a la vez, generándose múltiples centros de nucleación en el gel de manera mucho más inmediata. Esa forma de crecimiento genera cristales de tamaño generalmente más pequeño.

Dada la similitud en el tamaño cristalino de las muestras preparadas con 1.5% de quitosano en la estufa con agitación y en estático, se selecciona la muestra S35-1.5Q-48E para su estudio completo.

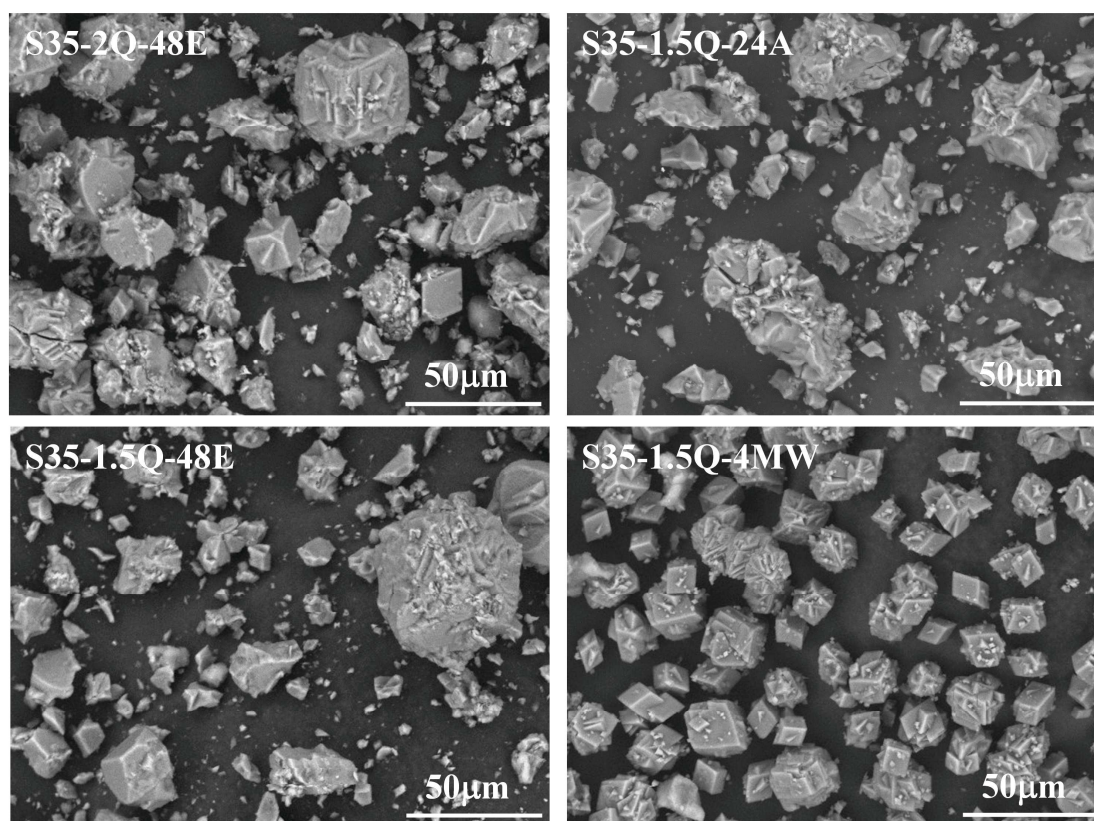


Figura 5.13. Micrografías SEM de las muestras de SAPO-35 preparadas con quitosano en distintas condiciones de síntesis.

Una vez calcinados, los materiales se analizaron por fisisorción de nitrógeno con la intención de conocer sus propiedades texturales. De igual modo que lo que se observaba en las muestras preparadas con carbón, los materiales SAPO-35 preparados con quitosano, presentan isothermas de tipo I, correspondientes a materiales microporosos, pero con ciclos de histéresis a valores de presión relativa altos (Fig.5.14). Aunque la presencia de dichos ciclos puede ser un indicativo de la existencia de cierta mesoporosidad, en las muestras preparadas con quitosano son ciclos demasiado pequeños como para poder atribuir a las muestras un carácter mesoporoso importante. A partir de las isothermas que se muestran en la figura, se han calculado los valores de superficie específica y volumen de poro que se recogen en la Tabla 5.8. Los valores de superficie externa (que engloba toda el área superficial no microporosa, es decir, tanto la correspondiente a la superficie externa de los cristales como al área mesoporosa) obtenidos son similares a los de las muestras preparadas sin aditivos. Así mismo, el valor de volumen de poro no microporoso no aumenta en los materiales preparados con quitosano en las condiciones de síntesis ensayadas (Tabla 5.8). De ese modo, se puede concluir que el quitosano no tiene, en las proporciones y

las condiciones de síntesis probadas, un efecto generador de mesoporosidad en el SAPO-35.

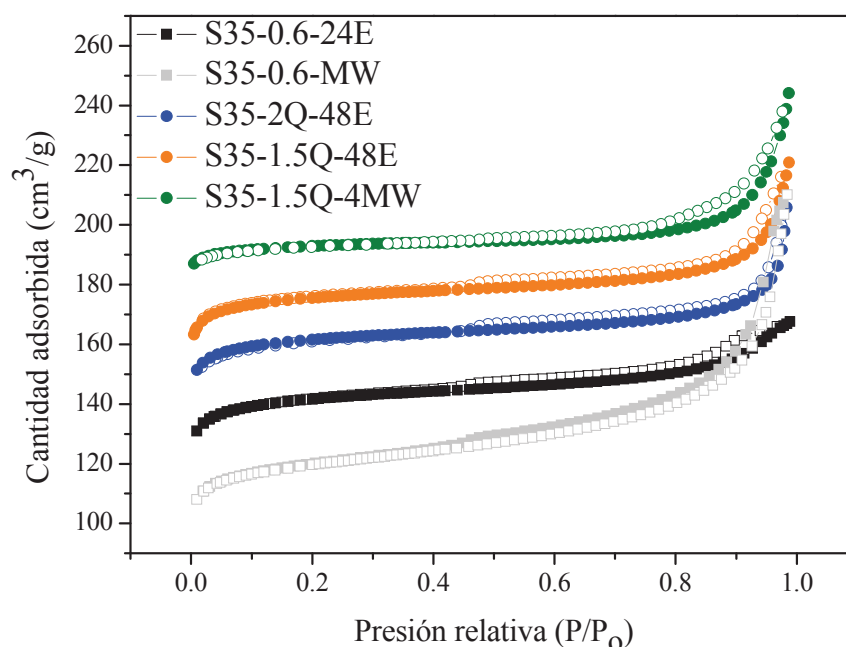


Figura 5.14. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de muestras de SAPO-35 seleccionadas. Para facilitar la lectura del gráfico se ha desplazado en 10 unidades arriba la isoterma de S35-1.5Q-4MW, la de S35-2Q-48E en 20 unidades y la de S35-1.5Q-48E en 40 unidades, manteniendo las isotermas de las muestras S35-0.6-24E y S35-0.6MW en su lugar original. Los símbolos completos representan la adsorción y los vacíos la desorción.

Tabla 5.8. Propiedades texturales de muestras calcinadas de SAPO-35 referencia y preparadas con quitosano..

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.6-24E	514	20	0.21	0.05
S35-0.6-MW	423	52	0.14	0.16
S35-2Q-48E	508	17	0.21	0.08
S35-1.5Q-48E	497	18	0.20	0.07
S35-1.5Q-4MW	652	11	0.25	0.07

Para comparar la acidez de los materiales preparados con quitosano con la de los materiales referencia sintetizados sin aditivos es necesario en primer lugar determinar

el contenido de silicio en los sólidos. Para ello se analizan las muestras por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). A partir de dichos análisis se comprueba que las muestras incorporan proporciones de silicio cercanas a las de los geles, de manera similar a las muestras sintetizadas sin aditivos. Es decir, el empleo de quitosano como agente mesoporógeno no afecta a la composición química de los materiales SAPO obtenidos. Para comprobar si la presencia del aditivo mesoporógeno tiene un efecto en el mecanismo de sustitución por el que tuvo lugar la incorporación de los átomos de silicio en la red AlPO_4 , se estudian las muestras calcinadas por resonancia magnética nuclear ^{29}Si CP/MAS-RMN de manera que se pueda conocer la distribución de silicio en los materiales. En los espectros de todas las muestras se observa una banda ancha en el intervalo de desplazamiento químico entre -70 y -120ppm. En todos los casos aparece una señal principal centrada en torno a -89 ppm, desplazamiento químico correspondiente a entornos de silicio aislado ($\text{Si}(4\text{Al})$). A pesar de que en algunos casos puede apreciarse una mayor contribución de otros entornos en el espectro (especialmente $\text{Si}(3\text{Al})$), no se observan diferencias remarcables en la distribución de silicio en los materiales, por lo que no es de esperar que existan diferencias de acidez importantes entre muestras.

Tabla 5.9. Composición química de las muestras SAPO-35 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-0.6-24E	$\text{Si}_{0.14}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.14	1.1
S35-0.6-MW	$\text{Si}_{0.15}\text{Al}_{0.45}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.15	1.2
S35-2Q-48E	$\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.39}\text{O}_2$	0.13	0.13	1.0
S35-1.5Q-48E	$\text{Si}_{0.13}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.40}\text{O}_2$	0.13	0.13	1.0
S35-1.5Q-4MW	$\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.46}\text{P}_{0.38}\text{O}_2$	0.13	0.16	1.2

**El valor de silicio incorporado se define como la relación entre*

$$[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Sólido}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Gel}}$$

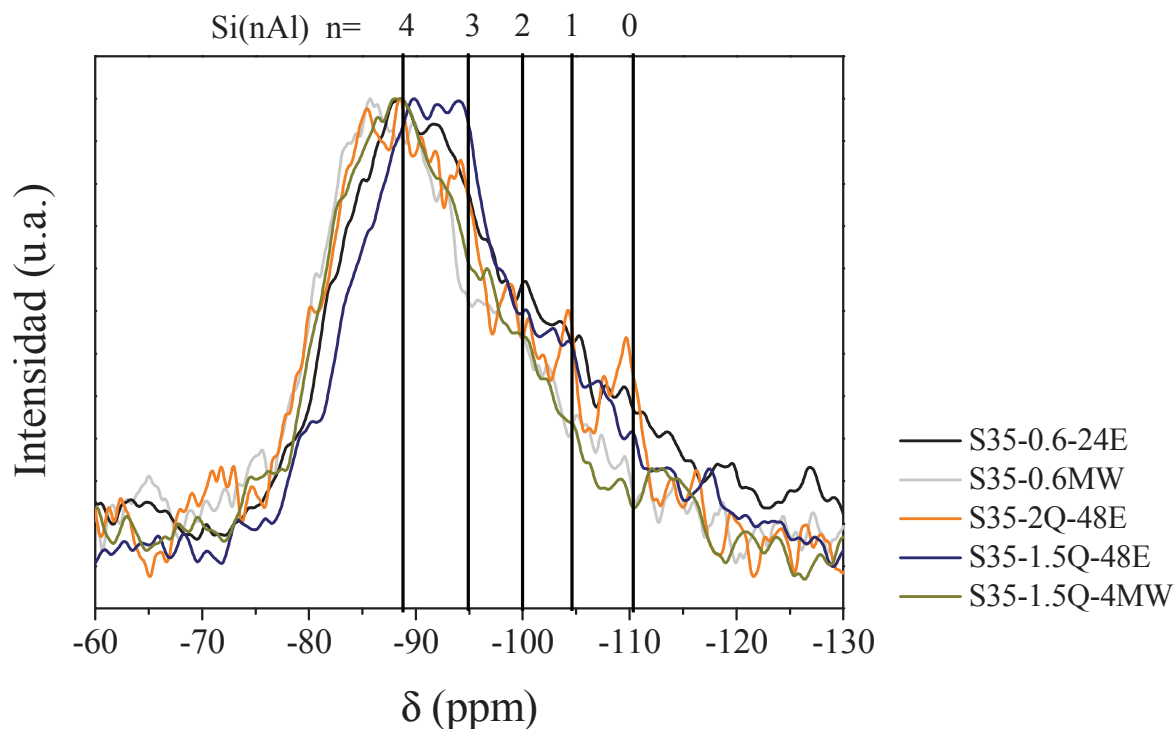


Figura 5.15. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de muestras calcinadas de SAPO-35 preparadas con quitosano como aditivo. Los espectros se comparan con los de las muestras referencia también calcinadas.

5.2.3. ENSAYO CATALÍTICO DE LOS MATERIALES PREPARADOS

Se espera que la generación de mesoporos en los materiales facilite la difusión de manera que se ralentice la desactivación del catalizador producida por la formación de hidrocarburos voluminosos que quedan atrapados en las cavidades del catalizador y bloquean los centros activos. Para comprobar el efecto del empleo de carbón y quitosano como aditivos mesoporógenos, se ensayan los materiales SAPO-35 preparados en este capítulo como catalizadores en el proceso de transformación de metanol a olefinas (MTO) y se comparan con los materiales convencionales sintetizados en el Capítulo 4 empleando las mismas condiciones experimentales pero sin ningún aditivo. Los ensayos de actividad catalítica se llevaron a cabo en las mismas condiciones experimentales ensayadas anteriormente, es decir, empleando 1g de catalizador (tamizado para lograr un tamaño de partícula de entre 0.59-0.84 mm), a 400°C y fijando una velocidad espacial WHSV=1.2 h⁻¹.

En primer lugar, se evalúa el efecto causado por la adición de agentes generadores de mesoporosidad en la estabilidad de los materiales como catalizadores en el proceso. En el caso de dos de los tres SAPO preparados con aditivos en la estufa (S35-CB-1.75-48E y S35-1.5Q-48E) no se dispone de datos intermedios entre 5 y 60 minutos de reacción, y dada la escasa resolución temporal de las curvas de desactivación (Fig.5.16) no puede hacerse una comparación fiable de su tiempo de vida en relación con la muestra referencia. Sin embargo, la única muestra para la que se dispone de datos intermedios, S35-2Q-48E, mantiene tasas de conversión ligeramente más elevadas que la muestra referencia preparada en la estufa, aunque, como era de esperar a la vista del pequeño efecto del quitosano en las propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-35, la diferencia en el tiempo de vida de ambos catalizadores es escasa.

En cuanto a las muestras preparadas en el horno de microondas, todas tienen una estabilidad ligeramente mayor en el proceso que la muestra referencia preparada en estufa (S35-0.6-24E). Comparando las muestras preparadas con carbón, en las que sí se registró un aumento de la superficie externa y el volumen de poro no microporoso, se observa que sí existe una cierta mejora de la estabilidad de los materiales preparados con carbón cuando la síntesis se lleva a cabo en el horno de microondas en relación con la referencia S35-0.6-24E. Aun así, la muestra referencia preparada en microondas (S35-0.6-24-MW) tiene tasas de actividad mayores que las preparadas en microondas con aditivos debido a su notablemente menor tamaño de cristal. En realidad, aunque a tiempos cortos (15-30 minutos) la tasa de conversión es mayor en el catalizador referencia preparado en el microondas que en el preparado en el microondas con carbón, para tiempo de reacción de 60 minutos el catalizador S35-CB-1.75-4MW tiene un valor de conversión ligeramente más alto que la muestra referencia preparada en el microondas (Fig.5.16).

La muestra preparada con quitosano en el microondas también presenta una estabilidad ligeramente mejor que la de S35-0.6-24E en las condiciones de reacción, pero su tiempo de vida es claramente menor que el del SAPO-35 sintetizado sin aditivos en el horno microondas. Entre los materiales preparados con quitosano en la estufa y en el microondas no se aprecia una diferencia importante. Es decir, no se observa una mejora apreciable de las propiedades como catalizador del SAPO-35 preparado con quitosano si la síntesis se lleva a cabo asistida por microondas. Además, como se ha indicado, ambos catalizadores muestran un comportamiento peor que el catalizador referencia preparado en el horno de microondas (Fig.5.16),

considerando un peor comportamiento a una menor estabilidad y, por ende, un tiempo de vida más corto.

En general se observa que aquellas muestras que presentan mayores valores de superficie no microporosa, ya estén causados por una reducción del tamaño cristalino o sean efecto de la incorporación en los cristales de agentes generadores de mesoporosidad, presentan una estabilidad mayor bajo las condiciones de reacción.

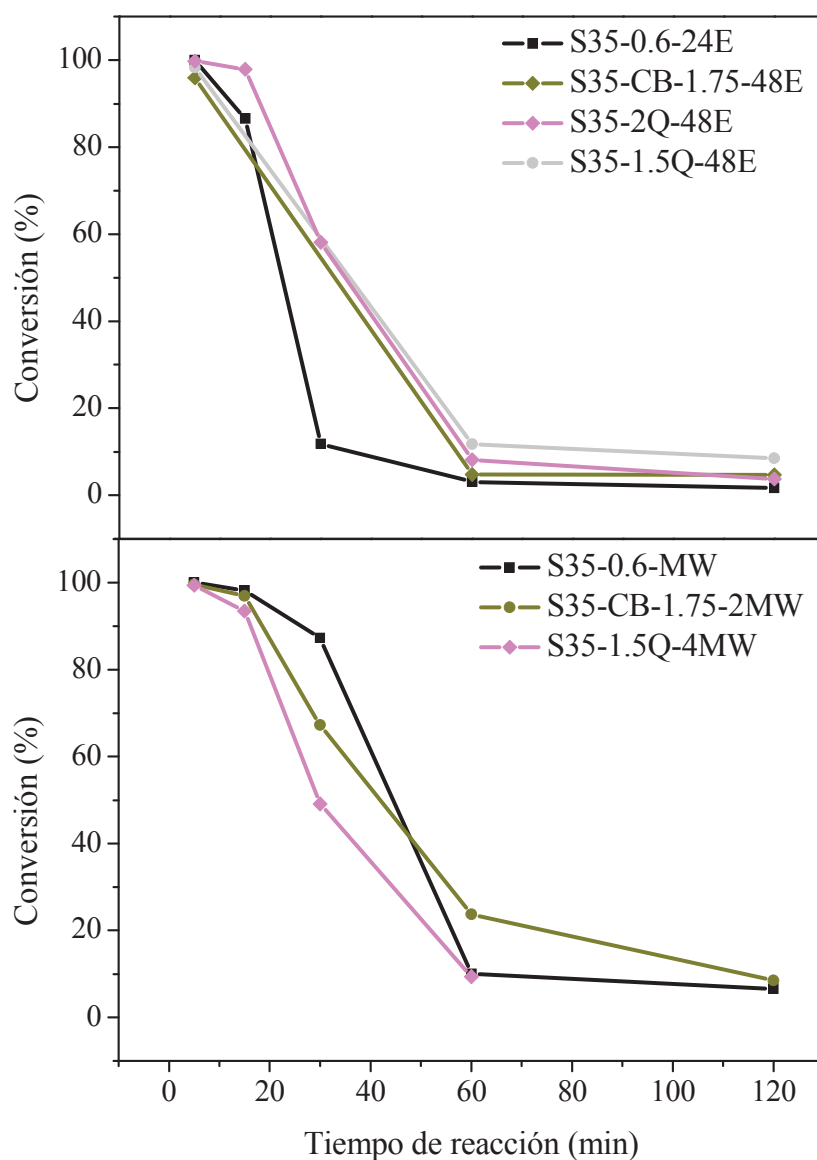


Figura 5.16. Conversión de oxigenados (MeOH+DME) vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^{\circ}\text{C}$, masa de catalizador=1.0g

La selectividad total a olefinas ligeras es bastante similar en todos los casos, y entre un 70 y un 80% a valores de 100% de conversión (después de 5 minutos de reacción) (Fig.5.17, Fig.5.18). Los productos mayoritarios son etileno y propileno, siendo la selectividad a olefinas C4 claramente menor. La incorporación de aditivos en la síntesis hace que las selectividades varíen ligeramente, obteniéndose cantidades mayores de etileno, y también mayores proporciones etileno/propileno.

Generalmente la selectividad total a olefinas C2-C4 se mantiene o aumenta ligeramente a medida que aumenta el tiempo de reacción hasta la desactivación del catalizador. Sin embargo, eso no sucede en el caso de las muestras S35-2Q-48E y S35-B-1.75-48E, en las que la selectividad a olefinas de cadena corta disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo de reacción (Anexo 5.1). En cuanto a la distribución general de productos (Anexo 5.2), en todos los casos la selectividad a alcanos C2-C4 es baja, menor del 10%. Así mismo, la selectividad a metano es baja (en torno al 10%) en todos los casos. Generalmente la cantidad de metano que se genera aumenta con el tiempo de reacción, dado que dicho compuesto está asociado a la desactivación del material, pero en los catalizadores y condiciones estudiados en este caso, sólo se registra dicho aumento en el caso de la muestra referencia, que es la que sufre una desactivación más rápida. La selectividad a olefinas C4 se favorece al incorporar agentes generadores de mesoporosidad a tiempos de reacción mayores de 5 minutos. Posiblemente se facilite su difusión de igual manera que la de los compuestos C5, o bien dichos compuestos se formen en la parte externa de los cristales de los catalizadores o en los huecos de dimensiones meso-macroporosas de la superficie de dichos materiales.

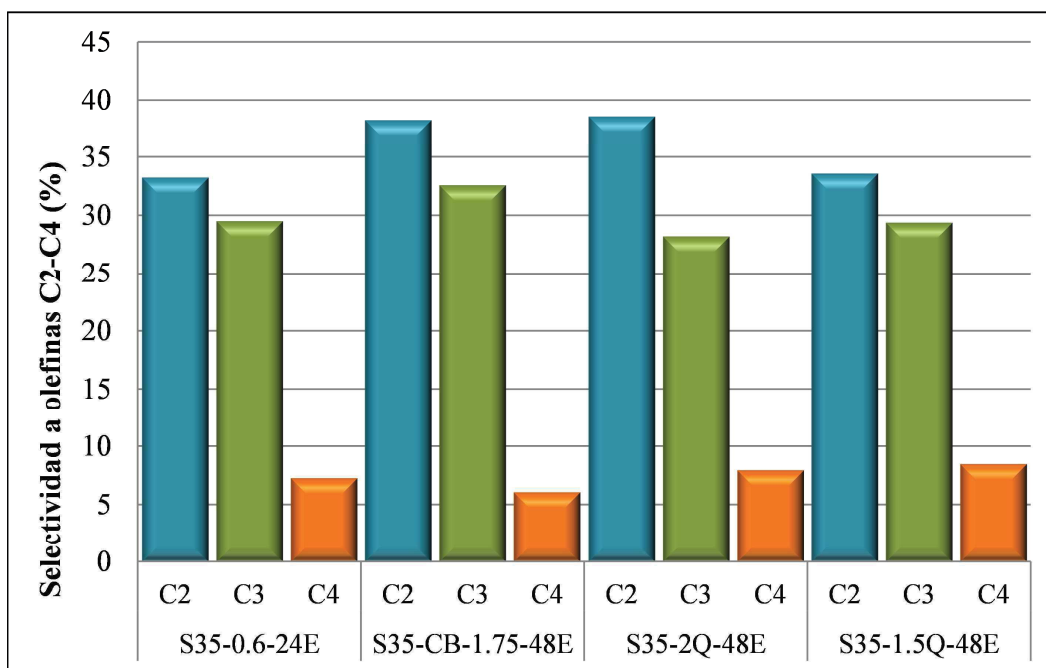


Figura 5.17. Selectividad a olefinas C2-C4 con los catalizadores SAPO-35 preparados en la estufa (con aditivos mesoporógenos y catalizador de referencia preparado sin aditivos). Datos tomados del análisis a 5 minutos, con una conversión del 100%. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h⁻¹, T=400°C, masa de catalizador=1.0g

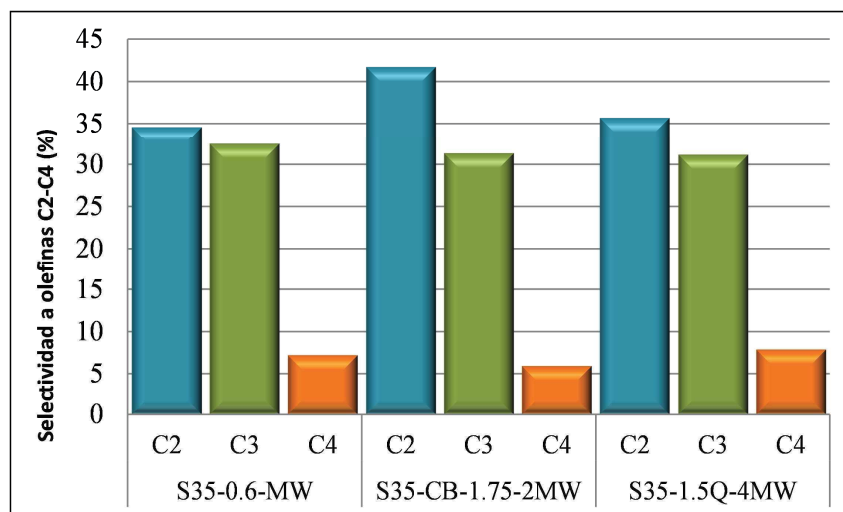


Figura 5.18. Selectividad a olefinas C2-C4 obtenida con los catalizadores SAPO-35 preparados en microondas (con aditivos mesoporógenos y catalizador de referencia preparado sin aditivos). Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h⁻¹, T=400°C, masa de catalizador=1.0g

5.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se describe que se ha logrado preparar materiales de tipo SAPO-35 incorporando nanoesferas de carbón así como el biopolímero hidrofílico quitosano como posibles agentes generadores de mesoporosidad, realizando la síntesis hidrotermal tanto en la estufa como en el horno de microondas. A pesar de que no ha sido posible obtener materiales en los que se combine el efecto del agente mesoporógeno y la síntesis asistida por microondas, que se esperaba que diese lugar a cristales pequeños con mesoporosidad, sí ha sido posible en algunos casos la creación de un sistema mesoporoso complementario al sistema microporoso propio del material zeolítico. La adición de quitosano no ha tenido ningún efecto remarcable en las propiedades fisicoquímicas del SAPO-35. Sin embargo, al incorporar carbón en los geles de síntesis se obtuvieron materiales con una mayor superficie externa y mayor volumen de poro no microporoso. Dicho aumento facilita la difusión en el material, mejorando la accesibilidad de los centros activos, lo que tiene como efecto hacer que dichos materiales sean ligeramente más difíciles de desactivar por deposición de material carbonoso en los canales y cavidades cuando se emplean como catalizadores del proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras.

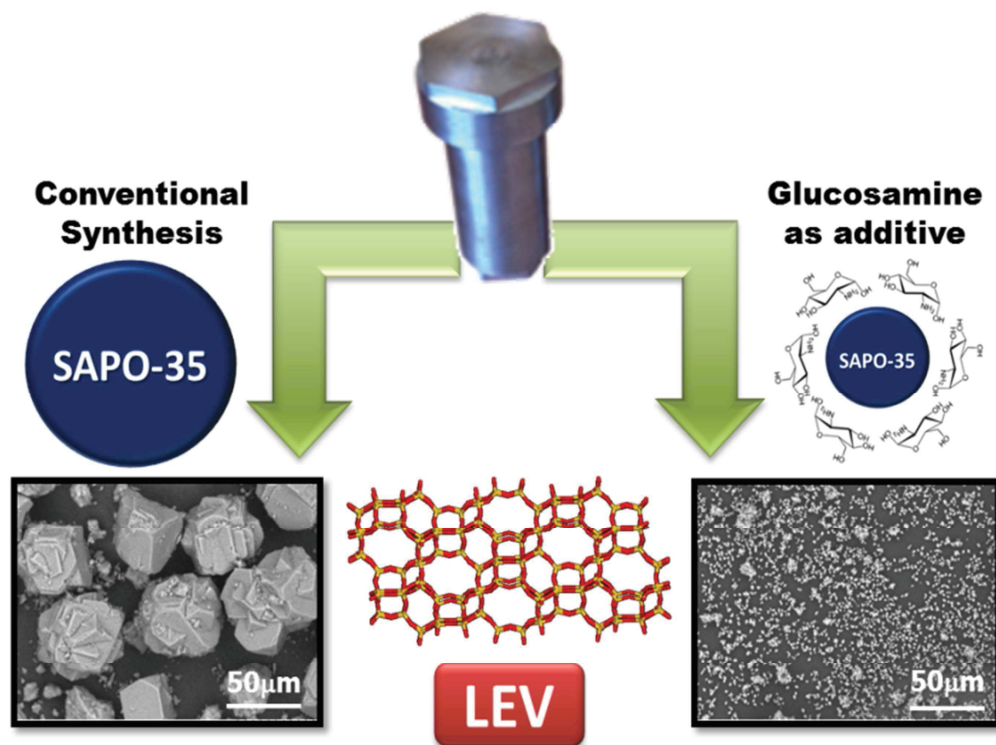
5.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Shin, J. Liu, L.-Q. Wang, Z. Nie, W.D. Samuels, G.E. Fryxell, G.J. Exarhos, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 2702-2707.
- [2] M.E. Davis, *Nature* 417 (2002) 813-821.
- [3] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4489-4491.
- [4] L. Zhou, T. Lu, J. Xu, M. Chen, C. Zhang, C. Chen, X. Yang, J. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials* 161 (2012) 76-83.
- [5] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4380-4382.
- [6] M.Y. Kustova, P. Hasselriis, C.H. Christensen, *Catalysis Letters* 96 (2004) 205-211.
- [7] A. Sachse, C. Wuttke, U. Díaz, M.O. de Souza, *Microporous and Mesoporous Materials* 217 (2015) 81-86.
- [8] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 882-895.
- [9] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 306-314.
- [10] T. Alvaro-Munoz, E. Sastre, C. Marquez-Alvarez, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 4330-4339.

- [11] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [12] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [13] Y.S. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10974-10976.

CAPÍTULO 6

Preparación y ensayo catalítico de SAPO-35 empleando monosacáridos como aditivos en los geles de síntesis.



CAPÍTULO 6

ÍNDICE:

6.1. INTRODUCCIÓN.....	194
6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	195
6.2.1. SÍNTESIS DE LOS SILICOALUMINOFOSFATOS	195
6.2.1.1. <i>Serie de síntesis de SAPO-35 con glucosamina o glucosa.....</i>	<i>195</i>
6.2.1.2. <i>Modificaciones en la síntesis de SAPO-35 con glucosamina.....</i>	<i>196</i>
6.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS	198
6.2.2.1. <i>Propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-35 preparados con</i> <i>glucosamina o glucosa.....</i>	<i>198</i>
6.2.2.2. <i>Propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-35 preparados con</i> <i>glucosamina y modificados.....</i>	<i>210</i>
6.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO DE LOS MATERIALES PREPARADOS Y CARACTERIZADOS	217
6.2.3.1. <i>Comportamiento catalítico de los materiales SAPO-35 preparados con</i> <i>glucosamina o glucosa.....</i>	<i>217</i>
6.2.3.2. <i>Comportamiento catalítico de los materiales SAPO-35 preparados con</i> <i>glucosamina y agentes mesoporógenos</i>	<i>220</i>
6.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	224
6.4. BIBLIOGRAFÍA	225

6.1. INTRODUCCIÓN

La mejora de la accesibilidad a los centros activos en materiales de tipo zeolítico es uno de los constantes retos de la investigación en este campo. Dicha mejora puede alcanzarse empleando distintas estrategias de síntesis. En primer lugar, como se ha comentado en el capítulo anterior, la creación de porosidad jerarquizada en el material, implicará un aumento de su superficie meso y/o macroporosa [1, 2], lo que puede facilitar la difusión tanto de reactivos como de productos entre el exterior del catalizador y sus centros activos. Por otra parte, el tamaño de cristal también juega un papel importante en el comportamiento de los materiales zeolíticos como catalizadores. Cuanto más corto sea el camino difusional que deben seguir los productos de la reacción de MTO, menos probable será que tengan lugar reacciones secundarias de formación de hidrocarburos pesados que contribuirán en la desactivación del catalizador [3, 4]. De esta manera, los materiales zeolíticos con una mayor superficie externa, presentan un mejor rendimiento en su aplicación como catalizadores del proceso MTO.

En este capítulo se describen detalladamente los resultados obtenidos en la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de materiales SAPO-35 sintetizados añadiendo glucosamina o glucosa al gel de síntesis. Si bien inicialmente la utilización de dichas moléculas estuvo encaminada a la generación de mesoporos en el SAPO-35 de manera similar a los aditivos empleados en el capítulo anterior, el efecto observado fue drásticamente distinto. La adición de aminoazúcares (glucosamina concretamente) a los geles de síntesis resultó en el control del tamaño de los cristales de los silicoaluminofosfatos obtenidos. Adicionalmente, se pensó que la combinación de dicha estrategia con el empleo de otros aditivos típicamente generadores de mesoporosidad, podría implicar la obtención de materiales con menor tamaño de cristal y mesoporos en su estructura, de manera que el incremento en la superficie no microporosa podría ser, en este caso, mucho más notable. Así mismo, se planteó que al llevar a cabo la síntesis del material zeolítico empleando glucosamina como aditivo en el gel y utilizando microondas como fuente de calefacción, podría lograrse combinar el efecto de ambas estrategias de síntesis, obteniéndose así cristales de mucho menor tamaño[5].

6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.2.1. SÍNTESIS DE LOS SILICOALUMINOFOSFATOS

Para llevar a cabo el objetivo propuesto en este capítulo y evaluar la influencia del empleo de glucosamina como aditivo al gel de síntesis, se han preparado varias series de síntesis de SAPO-35 en distintas condiciones. En primer lugar, se adicionan diferentes porcentajes de glucosamina a los geles de síntesis del SAPO-35 en los que, por lo demás, se mantiene una misma composición molar. De ese modo, es posible estudiar de manera sistemática el efecto del porcentaje de dicho aditivo en las propiedades de los materiales obtenidos. Con la intención de comprobar si la presencia del grupo amino en el aditivo es determinante para provocar las modificaciones observadas en los materiales SAPO-35, se completó la serie de síntesis con dos experimentos más, llevados a cabo empleando glucosa, en lugar de glucosamina, como aditivo. Se planteó que el empleo de una molécula exacta excepto por el hecho de la presencia de un grupo amino podría aportar resultados clarificadores sobre el origen de la reducción del tamaño de cristal. Por último se combinó el uso de glucosamina con el de otros aditivos, como carbón o quitosano, y con el empleo de calefacción por horno de microondas. El propósito de estas últimas series es obtener cristales de pequeño tamaño y con mesoporos en la estructura en el primer caso, y en el segundo caso potenciar la reducción del tamaño de los cristales de SAPO-35 obtenidos por síntesis asistida por microondas.

6.2.1.1. Serie de síntesis de SAPO-35 con glucosamina o glucosa

Todos los materiales preparados con distintas proporciones de glucosa o glucosamina como aditivo en la síntesis, se sintetizaron empleando como agente director de la estructura hexametilénimina (HMI). Las condiciones de síntesis así como las composiciones de los geles en cada caso se resumen en la Tabla 6.1. En todos los casos, los materiales se cristalizan durante 24 horas a 200°C en una estufa convencional sin agitación. A pesar de añadir una cierta cantidad de un compuesto con cierto carácter básico, como la glucosamina, el pH de los geles de síntesis se mantiene, como en la muestra referencia – preparada en las mismas condiciones sin emplear ningún tipo de aditivo-, en torno a 7. Dicho pH es óptimo para la cristalización de SAPO-35 en las condiciones indicadas y a partir de las composiciones de los geles correctas. En todos los casos, el pH de las aguas madres de los materiales una vez cristalizados está en valores de entre 5.5 y 7, sufriendo ligeras variaciones con respecto al del gel antes de la cristalización.

Tabla 6.1. Condiciones de síntesis de SAPO-35. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$. En cada gel se añadió x% (% peso) de glucosamina o y% de glucosa según se muestra en las columnas de la tabla.

Muestra	x (%)	y (%)	pH _{Gel}	pH _{Crist}	Fase	ρ sólido
S35-Referencia	0	0	6.8	5.6	LEV	16
S35-0.15GluN	0.15	0	6.9	7	LEV	14
S35-0.5GluN	0.50	0	6.7	7	LEV	8
S35-1.5GluN	1.5	0	6.9	7.2	LEV	17
S35-3GluN	3.0	0	7.6	6.7	LEV	18
S35-4.5GluN	4.5	0	6.2	5.6	LEV	19
S35-10GluN	10.0	0	6.4	5.9	AFI+LEV	17
S35-0.5GluC	0	0.5	6.7	6.9	LEV	16
S35-3GluC	0	3.0	6.5	6.8	LEV	15

El valor de pH_{Gel} se refiere al de cada uno de los geles antes de la cristalización del SAPO, y el pH_{Crist} es el correspondiente al de las aguas madres en cada autoclave después de la cristalización. El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave.

La masa de sólido obtenida, referida a la masa de gel en cada autoclave varía de unas muestras a otras. Este hecho podría ser asociable, en principio, al tamaño de los cristales, que podría a su vez relacionarse con la velocidad de la cristalización. En los casos en los que, según se mostrará, se obtienen cristales de menor tamaño, a pesar de que el número de cristales obtenidos, es decir, el número de núcleos de cristalización, es grande, la masa total de sólido obtenido es menor (al ser menor el volumen y la masa de cada cristal). Este hecho, podría ser achacable a una cristalización más lenta. Si por el contrario la formación de cristales de menor tamaño tuviera una velocidad similar, los rendimientos deberían ser similares en todos los casos.

6.2.1.2. Modificaciones en la síntesis de SAPO-35 con glucosamina

Adicionalmente, se han preparado una serie de muestras con la intención de combinar el efecto de reducción de tamaño de cristal causado en el material por la presencia de glucosamina con el causado por otras estrategias de síntesis encaminadas a aumentar la superficie no microporosa del material y cuya efectividad ha sido comprobada con anterioridad [4, 6-8]. En este apartado se han preparado todas las muestras añadiendo al gel de síntesis un 0.5% de glucosamina, que como se verá más adelante, resultó ser el porcentaje que dio lugar a los cristales de menor tamaño según

los experimentos realizados en el apartado anterior. Por un lado se llevó a cabo la síntesis hidrotermal del material con glucosamina en horno de microondas en lugar de empleando una estufa de calefacción convencional como se hizo en el apartado anterior. La síntesis hidrotermal de materiales zeolíticos en horno de microondas permite obtener dichos materiales con cristales de menor tamaño y durante tiempos de cristalización notablemente más cortos [4]. Así, se espera sumar el efecto de control del tamaño de cristal de la glucosamina con el efecto reductor del tamaño de cristal de la síntesis asistida por microondas. Dado que el tiempo necesario para la cristalización de los materiales en microondas es notablemente menor, se lleva a cabo un barrido de tiempos desde 30 minutos a 4 horas de manera que posteriormente pueda seleccionarse un tiempo para el cual las propiedades fisicoquímicas del SAPO-35 se adapten más a las deseadas para su empleo como catalizador en el proceso MTO. Por otra parte, se combina el empleo de glucosamina como aditivo con los agentes mesoporógenos utilizados en el capítulo anterior (carbón y quitosano), con la intención de obtener cristales de menor tamaño y con mesoporos en la estructura. La temperatura de síntesis tanto en las muestras preparadas en la estufa como en las cristalizadas en el microondas es, como en los casos anteriores, 200°C. La composición y las condiciones de síntesis en cada caso se recogen en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Condiciones de síntesis de SAPO-35. Composición molar del gel: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: 0.6SiO_2 : 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$. En todos los geles se añadió un 0.5% de glucosamina, x% de carbón e y% de quitosano, con respecto al peso total del gel.

Muestra	x (%)	y (%)	Calefacción	Tiempo (h)	pH _{Gel}	pH _{Crist}	Fase	ρ sólido
S35-0.5GluN-MW-0.5			Microondas	0.5		6.0	LEV	10
S35-0.5GluN-MW-1	0.0	0.0	Microondas	1	6.3	6.1	LEV	12
S35-0.5GluN-MW-2			Microondas	2		6.2	LEV	14
S35-0.5GluN-MW-4			Microondas	4		5.5	LEV	14
S35-0.5GluN-2Q	0.00	2.00	Estufa	24	-	-	LEV	19
S35-0.5GluN-4.25CB	4.25	0.00	Estufa	24	-	-	LEV	25

El pH de las muestras preparadas con combinación de aditivos no fue medido con intención de preservar el electrodo de la exposición a compuestos que pudieran acarrear un ensuciamiento permanente en el mismo. El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ ρ sólido” se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa de gel inicial en cada autoclave.

6.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES PREPARADOS

6.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-35 preparados con glucosamina o glucosa

Los patrones de rayos X de polvo de los materiales obtenidos se presentan en la Figura 6.1. En el caso de la muestra preparada con un porcentaje de aditivo en el gel más elevado (muestra S35-10GluN) no se obtiene la fase cristalina deseada. En estas condiciones el sólido obtenido corresponde con una mezcla de las topologías **AFI** y **LEV** [9], siendo la fase **AFI** mayoritaria en este caso (Fig.6.1). En el caso de las demás muestras agrupadas en esta sección, los patrones de difracción de rayos X son correspondientes al patrón teórico del SAPO-35 (**LEV**) [9]. La cristalinidad de las muestras sintetizadas se calcula a partir de la intensidad de los picos situados a valores de 2θ : 13.6° , 22.2° y 32.6° de los difractogramas de las muestras calcinadas. En el caso de las muestras sintetizadas con distintos porcentajes de glucosamina, la cristalinidad es de un 70-80% comparada con la muestra referencia (Tabla 6.3). En el caso de la muestra preparada con 0.5% de glucosa, la cristalinidad disminuye del mismo modo que en las muestras preparadas con glucosamina, sin embargo en el caso de la muestra preparada incorporando al gel un 3% de glucosa, la cristalinidad de la muestra es ligeramente mayor que en la considerada referencia.

Tabla 6.3 Cristalinidad relativa de las muestras de SAPO-35 calcinadas calculada considerando la muestra referencia 100% cristalina.

Muestra	Cristalinidad (%)
S35-Referencia	100
S35-0.15GluN	74
S35-0.5GluN	72
S35-1.5GluN	77
S35-3GluN	84
S35-4.5GluN	76
S35-0.5GluC	83
S35-3GluC	112

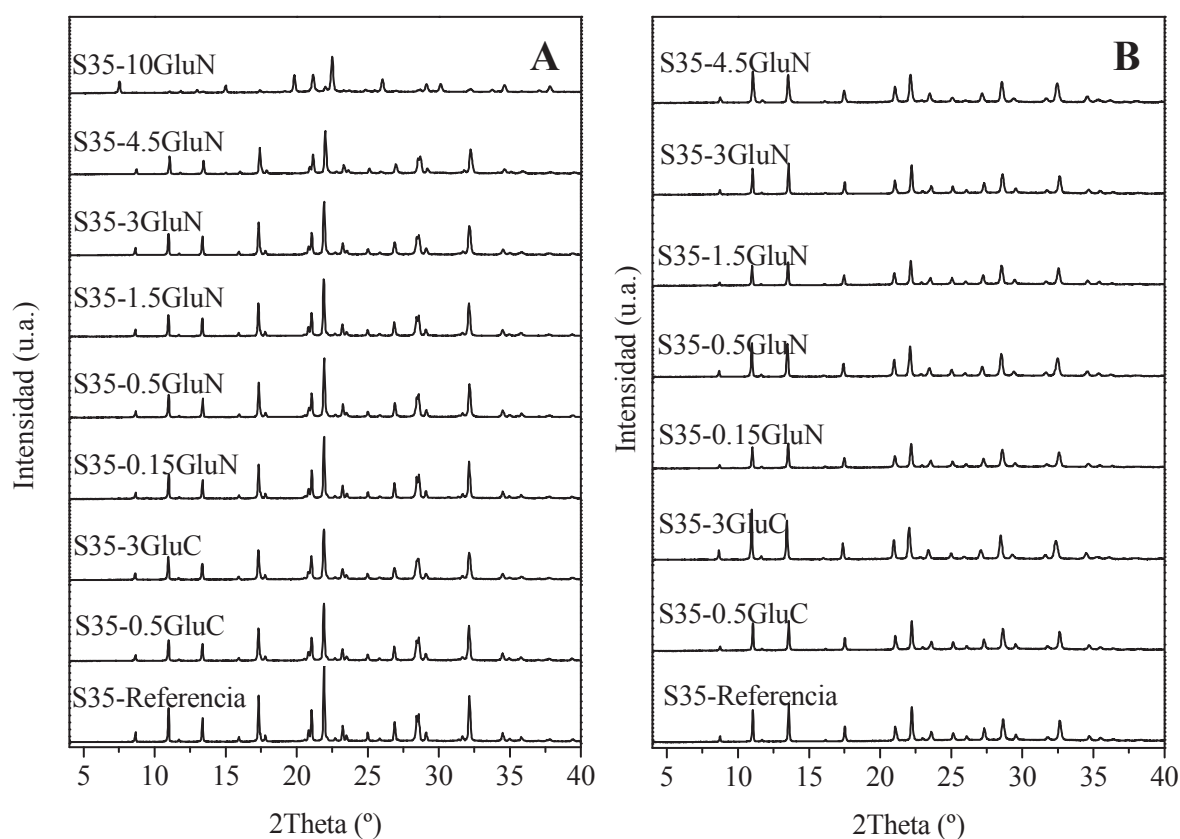


Figura 6.1. A: Difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar preparadas con glucosa y glucosamina **B:** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.

Dado que la proporción de átomos de carbono y nitrógeno en la molécula de glucosamina es muy similar a la de la molécula de hexametilénimina, que se utiliza como agente director de estructura en la síntesis del SAPO-35, no es posible determinar la presencia de glucosamina en los sólidos por análisis químico elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno. Sin embargo, es posible recurrir a otras estrategias para estudiar la incorporación y la presencia de glucosamina en los sólidos. En todos los casos el exceso de glucosamina se ha eliminado por un lavado exhaustivo con etanol y agua. Sin embargo, en los sólidos sin calcinar puede observarse un aumento de la masa total de compuestos orgánicos al analizar las muestras por análisis termogravimétrico, lo que demuestra que hay aditivo presente en los sólidos preparados. En la figura 6.2.A se compara la muestra referencia con una de las que tiene un porcentaje de glucosamina mayor (S35-3GluN) de manera que puedan observarse mejor las diferencias entre ellas. Aunque no es fácil asignar una pérdida en concreto a la glucosamina, hay un ligero aumento en la pérdida de peso en el rango de temperatura entre 300 y 450°C, que puede ser asociable a alguna de las especies

derivadas de la glucosamina presentes en los sólidos. Además, todas las pérdidas de peso son ligeramente mayores al aumentar el porcentaje de aminoazúcar incorporado como aditivo. De este modo, el contenido en orgánico total aumenta ligeramente al aumentar la proporción de glucosamina en cada muestra (Fig.6.2.B).

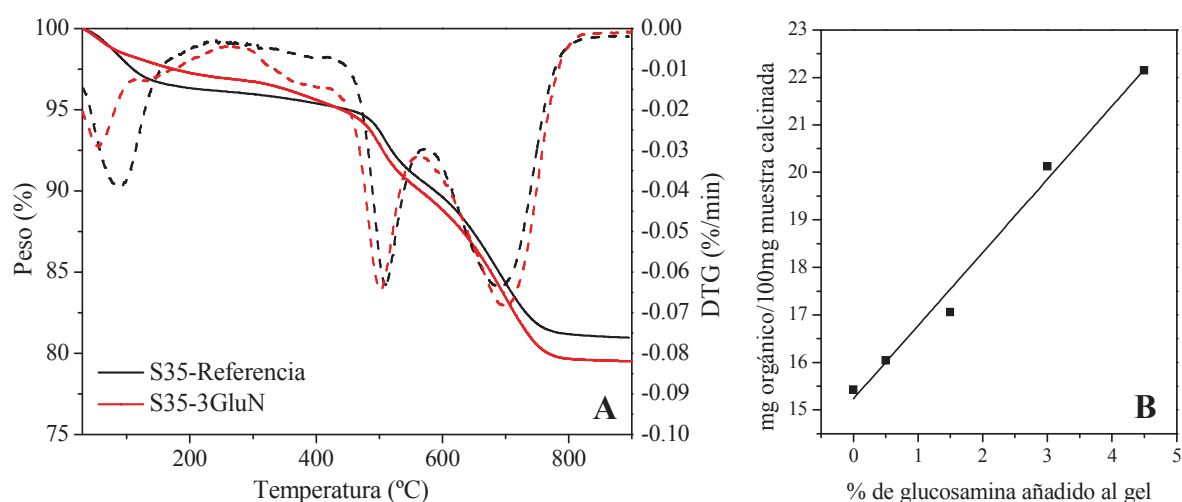


Figura 6.2. A: Análisis termogravimétrico de las muestras S35-Referencia y S35-3GluN. Se representa con una línea punteada la derivada de la curva obtenida del ATG. **B:** Evolución de la cantidad total de orgánico en las muestras sintetizadas (pérdida de peso total entre 300 y 900°C) con el porcentaje de glucosamina presente en los geles de síntesis.

Otra forma de evaluar el contenido relativo de glucosamina en las muestras sólidas es el color de dichas muestras. Como es común en los azúcares, la glucosamina sometida a tratamientos térmicos puede experimentar reacciones de pirolisis que dan lugar a derivados de tipo furánico que pueden polimerizar, generando pigmentos marrones macromoleculares. Dichos compuestos derivados de la glucosamina se forman a la temperatura requerida para la síntesis hidrotermal y aportan a las muestras un color marrón más o menos intenso dependiendo de la proporción de los mismos que se forma (Fig.6.3). De este modo, se comprueba que en las muestras que fueron preparadas con un mayor porcentaje de glucosamina en el gel, está más favorecida la formación de compuestos macromoleculares. Así, antes de la calcinación, las muestras con mayor porcentaje de glucosamina en el gel de síntesis presentan un color marrón oscuro, que va siendo más claro a medida que disminuye la proporción de glucosamina adicionada (Fig.6.3).



Figura 6.3. Fotografías de las muestras de SAPO-35 sin calcinar sintetizadas con distintos porcentajes de glucosamina como aditivo

Los materiales calcinados fueron estudiados por adsorción-desorción de nitrógeno para conocer sus propiedades texturales. En todos los casos las muestras presentan isothermas de tipo I, con la forma típica de los materiales microporosos (Fig.6.4). A partir de las isothermas se calculan los valores de superficie microporosa y externa así como los valores de volumen microporoso y no microporoso (Tabla 6.4).

Tabla 6.4. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 sintetizadas con glucosamina calcinadas

Muestra	Área específica (m^2/g)		Volumen de poro (cm^3/g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-Referencia	448	32	0.21	0.05
S35-0.15GluN	447	19	0.22	0.06
S35-0.5GluN	427	19	0.23	0.06
S35-1.5GluN	440	24	0.21	0.05
S35-3GluN	402	38	0.28	0.08
S35-4.5GluN	408	18	0.20	0.05

Los valores de superficie microporosa de las muestras están en el rango de 400-450 m^2/g . En ningún caso se aprecia un valor significativamente alto de superficie o

volumen no microporoso, de manera que puede concluirse que la adición de glucosamina a los geles de síntesis no tuvo el efecto generador de mesoporosidad que en un principio podría esperarse. Las ligeras diferencias observadas en los valores de superficie externa calculados son achacables al tamaño y la morfología de los cristales, como se discutirá más adelante.

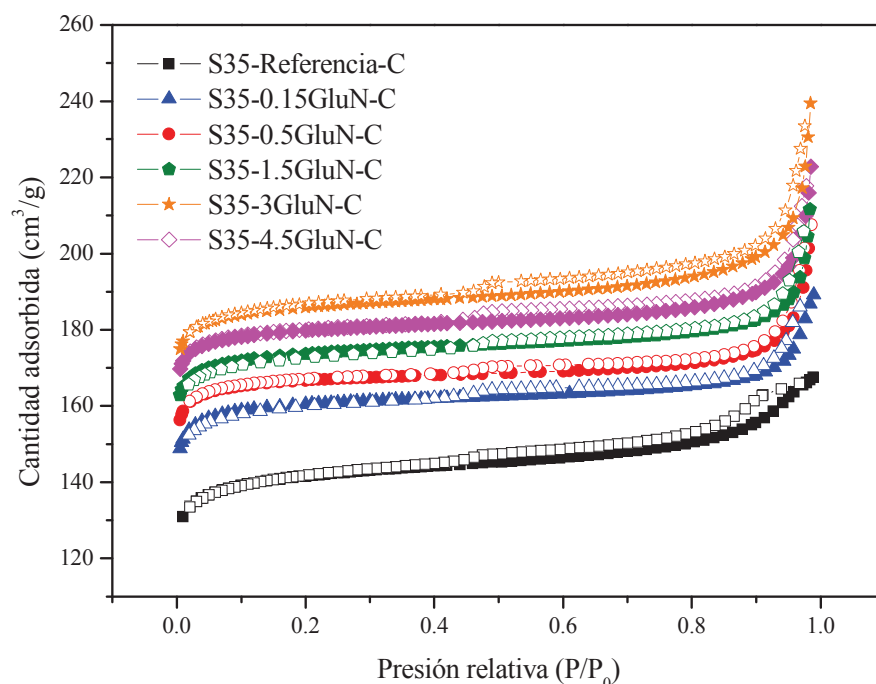


Figura 6.4. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-35 calcinadas. Las isotermas se han desplazado de sus posiciones originales para facilitar su interpretación. S-35-15GluN se desplazó 10 unidades arriba, S35-0.5GluN en 20 unidades, S35-1.5GluN en 30 unidades, S35-3GluN 40 y S35-4.5GluN en 50 unidades.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales preparados se determinó por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). A pesar de que la muestra S35-0.15GluN incorpora una cantidad de silicio ligeramente menor que el resto, tal y como era de esperar para geles en los que no se varía la proporción molar de silicio, no hay cambios destacables en la cantidad de silicio total incorporado al sólido o en el nivel de incorporación del mismo (Tabla 6.5). Además, la proporción molar de fósforo y aluminio en todas las muestras es similar, lo que sugiere que la incorporación de silicio en la red tiene lugar de la misma manera en todos los casos.

Tabla 6.5. Análisis químico elemental de las muestras de SAPO-35 calcinadas

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
S35-Referencia	Si _{0.14} Al _{0.46} P _{0.41} O ₂	0.13	0.14	1.1
S35-0.15GluN	Si _{0.12} Al _{0.51} P _{0.41} O ₂	0.13	0.12	0.9
S35-0.5GluN	Si _{0.16} Al _{0.47} P _{0.37} O ₂	0.13	0.16	1.2
S35-1.5GluN	Si _{0.16} Al _{0.47} P _{0.37} O ₂	0.13	0.16	1.2
S35-3GluN	Si _{0.15} Al _{0.45} P _{0.40} O ₂	0.13	0.15	1.2
S35-4.5GluN	Si _{0.15} Al _{0.44} P _{0.41} O ₂	0.13	0.15	1.2

**El valor de silicio incorporado se define como la relación entre*

$$[Si/(Si+Al+P)]_{Sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{Gel}.$$

Como ya se ha visto en los capítulos anteriores, el tipo de incorporación de los átomos de silicio a la red AlPO₄ se puede conocer a partir de análisis de ²⁹Si CP/MAS RMN. De este modo, se puede evaluar si la presencia de glucosamina y sus derivados tiene un efecto en el tipo de incorporación de los átomos de silicio en la red sólida. Para ello se comparan los espectros de la muestra referencia y la muestra preparada con un porcentaje de glucosamina en el gel de 0.5% (Fig.6.5). Se selecciona dicha muestra para la comparación dado que es aquella para la cual las propiedades fisicoquímicas del material sufren una alteración más intensa, tal y como se mostrará más adelante. En los espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN hay una banda principal en ambos casos al desplazamiento químico correspondiente a la incorporación de silicio aislado, que genera entornos de átomos de silicio rodeados por cuatro átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación. Así mismo, en ambas muestras hay una cierta participación de otros entornos de silicio. Tal y como se muestra en la figura, dicha participación de otros entornos es ligeramente menor en la muestra de SAPO-35 preparada con glucosamina que el de la muestra considerada referencia.

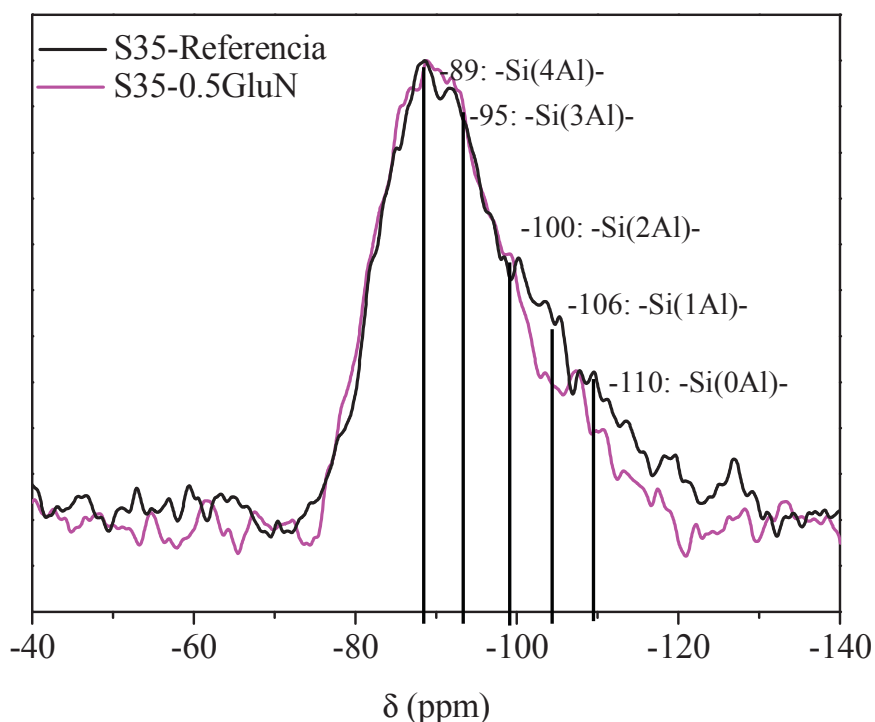


Figura 6.5. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de la muestra de SAPO-35 referencia y de aquella preparada con un porcentaje de glucosamina en el gel de 0.5%.

El tipo de incorporación de silicio tiene un efecto en el número de centros ácidos en el material y la fortaleza de los mismos. Para comprobar si las pequeñas diferencias observadas en el espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN tienen un efecto en la acidez de las muestras, los materiales se estudian por NH_3 -TPD. El área debajo de la curva en los análisis de TPD es asociable a la cantidad de amoníaco total desorbida, lo que da idea del número total de centros ácidos en el material. La temperatura a la cual se produce la desorción aumenta al aumentar la fortaleza de los sitios ácidos generados en el silicoaluminofosfato. En el caso de las muestras analizadas, la temperatura de desorción así como la forma de la curva son similares (Fig.6.6). Sin embargo, el número total de moléculas de amoníaco desorbido es ligeramente mayor en el caso de la muestra preparada con glucosamina (0.7mmol/g en el caso de la muestra S35-0.5GluN frente a los 0.6mmol/g desorbidos en la muestra S35-Referencia). Esto puede ser debido a que, dado que la muestra preparada con glucosamina presenta una menor contribución de entornos de silicio diferente de silicio rodeado de cuatro aluminios, el número total de centros ácidos formados en esa muestra sea ligeramente mayor.

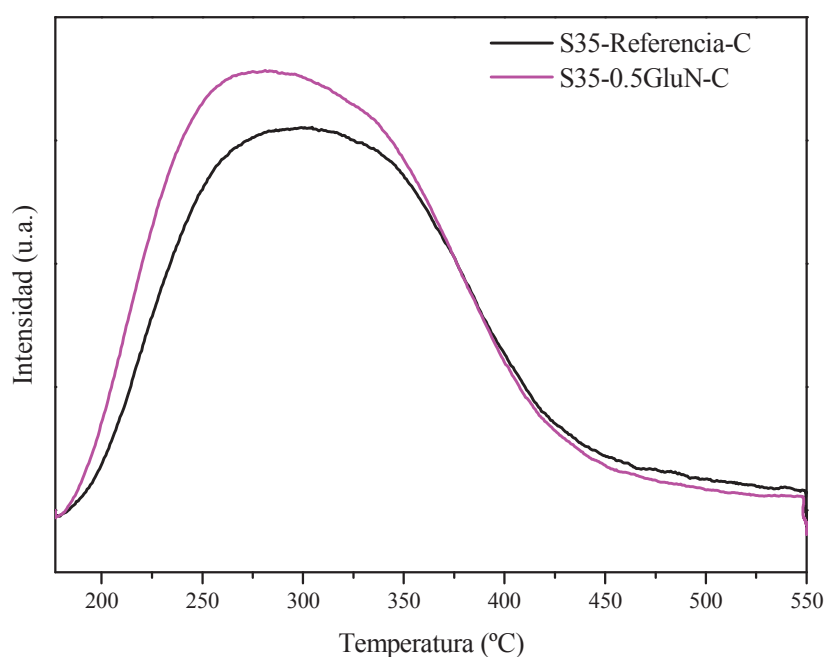


Figura 6.6. Perfiles de NH_3TPD de las muestras de SAPO-35 calcinadas.

Para conocer el tamaño y las características morfológicas de los materiales, se recurre a la microscopía electrónica de barrido. A pesar de que la presencia de glucosamina en los geles de síntesis no tiene el inicialmente esperado efecto generador de mesoporosidad, sí que afecta notablemente al tamaño de los cristales y a sus características morfológicas para ciertas cantidades de glucosamina. Se observa una importante reducción en el tamaño de cristal relacionada con la adición de glucosamina y con el porcentaje concreto que se incorpore en el gel. Así mismo, la presencia de bajas concentraciones de glucosamina en los geles de síntesis favorece la formación de cristales romboédricos en lugar de maclados (Fig.6.7).

El hecho de que la presencia y la cantidad de glucosamina en los geles de síntesis tengan un efecto tan dramático en los tamaños de cristal, implica que el tamaño de los cristales de SAPO-35 pueda controlarse y dirigirse variando el porcentaje de glucosamina adicionado al gel de síntesis. El efecto observado podría explicarse teniendo en cuenta que los grupos $-\text{NH}_2$ del amino azúcar presente en el medio de síntesis pueden interaccionar con la superficie del silicoaluminofosfato que está creciendo, rodeándolo e inhibiendo su crecimiento. La magnitud de dicho efecto es dependiente, como se ha comentado anteriormente, del porcentaje del amino azúcar presente en el medio de síntesis (Fig.6.7) [10].

Así, las muestras con porcentajes de glucosamina intermedios sufren el efecto de control del crecimiento cristalino más intensamente. Concretamente, en el caso de la muestra S35-0.5GluN, el tamaño medio de los cristales se reduce de 52 a 2 μ m. Al aumentar la concentración de glucosamina el efecto es gradualmente más moderado. Este hecho puede relacionarse con la formación de furanos, que estaría favorecida a mayores concentraciones de glucosamina en el medio de síntesis. Así, a pesar de que inicialmente haya un mayor porcentaje de glucosamina en el gel de síntesis, los procesos de pirólisis podrían provocar que la cantidad de glucosamina libre sea menor, de manera que el efecto de bloqueo del crecimiento de los cristales está igualmente reducido, estando limitado por la cantidad de glucosamina libre para interaccionar con los cristales crecientes de SAPO. De este modo, es posible controlar el efecto y dirigir el tamaño de cristal del SAPO-35 tal y como se muestra en la Figura 6.8.

Dado que su crecimiento ha tenido lugar en condiciones controladas, los cristales obtenidos con los porcentajes de glucosamina para los que el efecto de bloqueo del crecimiento cristalino es más intenso, presentan una forma mucho más regular (Fig.6.7). Esto sucede principalmente para las muestras S35-0.5GluN y S35-1.5GluN. Así, el valor de la superficie externa será un resultado de la combinación de ambos factores: el tamaño cristalino y la rugosidad de la superficie de los cristales (Tabla 6.4).

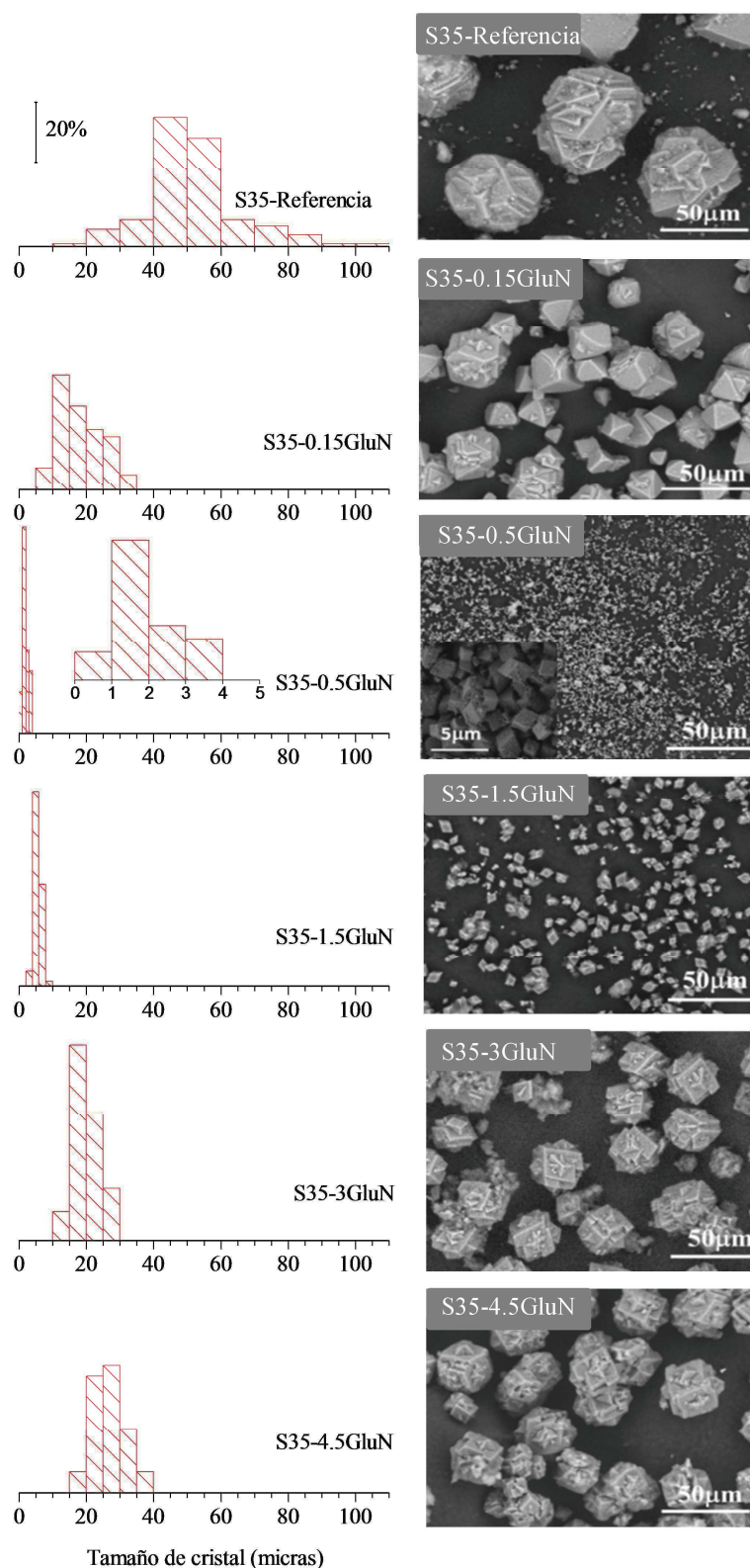


Figura 6.7. Derecha: Micrografías SEM de las muestras calcinadas de SAPO-35 preparadas con distintos porcentajes de glucosamina en los geles de síntesis. **Izquierda:** Distribución de tamaños de cristal. Los histogramas se construyeron con las medidas de 40-80 cristales.

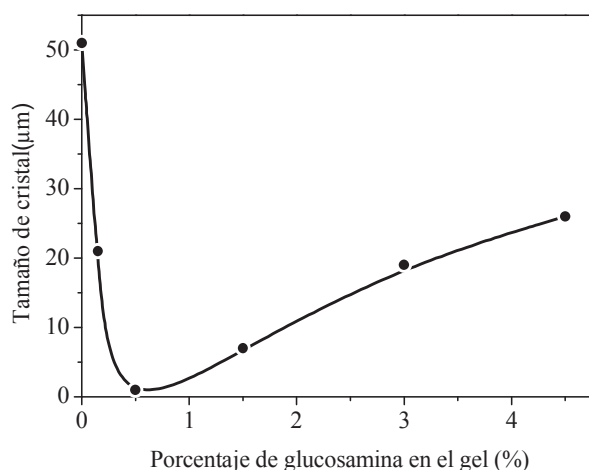


Figura 6.8. Variación del tamaño medio de cristal de las muestras de SAPO-35 preparadas con distinto porcentaje de glucosamina.

Con la intención de evaluar si el efecto de control del tamaño cristalino está efectivamente relacionado con la interacción entre la estructura hidrofílica del SAPO y los grupos -NH_2 de la glucosamina, se preparan dos muestras más añadiendo a los geles glucosa en lugar de glucosamina, de manera que la única diferencia de la molécula empleada como aditivo sea la presencia o no del grupo amino (Tabla 6.1). Los dos porcentajes de glucosa añadidos al gel de síntesis se seleccionan con la intención de evaluar el posible control del crecimiento cristalino (S35-0.5GluC) y la posible formación de mesoporos en la estructura del SAPO-35 después de las reacciones de pirólisis de la glucosa (S35-3GluC).

En principio se comprueba por difracción de rayos X que los materiales preparados corresponden con el tipo estructural LEV (Fig.6.1). Además, ambas muestras presentan una elevada cristalinidad comparándolas con la muestra considerada referencia (Tabla.6.4). De las imágenes de microscopía electrónica de barrido (Fig.6.9) se concluye que el efecto de control del crecimiento cristalino es notablemente más moderado cuando se emplea glucosa en lugar de glucosamina como aditivo en las síntesis. Además, contrariamente a lo que sucede con la glucosamina, el empleo de un mayor porcentaje de glucosa hace que los cristales formados sean de un tamaño ligeramente menor que los obtenidos de la síntesis con 0.5% de glucosa.

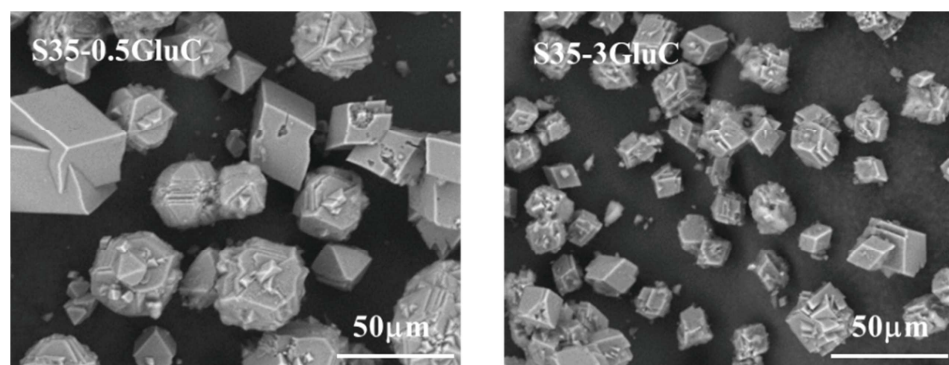


Figura 6.9. Micrografías SEM de las muestras SAPO-35 preparadas con glucosa como aditivo en el gel de síntesis.

El posible efecto generador de mesoporosidad de la glucosa como aditivo de síntesis se evalúa por adsorción-desorción de nitrógeno (Fig.6.10). Ambas muestras presentan, como en los casos anteriores, isothermas de tipo I según la IUPAC, típico de materiales microporosos. La isoterma de la muestra preparada con 3% de glucosa presenta un aumento de nitrógeno adsorbido a presiones relativas altas, lo que puede indicar que dicho material presente mayor porosidad intercrystalina. Los valores de área y volumen tanto microporoso como no microporoso de los materiales, calculados a partir de las isothermas, están recogidos en la Tabla 6.6 y son comparables con los valores obtenidos para las muestras preparadas con glucosamina como aditivo. Así, inicialmente se comprueba que la glucosa tampoco tiene ningún efecto generador de mesoporosidad intracrystalina. Además, al no tener dicha molécula el grupo amino el efecto de control del crecimiento cristalino es mucho menor que al emplear glucosamina. De esta manera, queda reforzada la hipótesis de que el efecto observado al emplear glucosamina como aditivo en los geles de síntesis está originado por la presencia del grupo -NH_2 del amino azúcar.

Tabla 6.6. Propiedades texturales de las muestras de SAPO-35 sintetizadas con glucosa y calcinadas

Muestra	Área específica (m^2/g)		Volumen de poro (cm^3/g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.5GluC	459	20	0.23	0.04
S35-3GluC	402.0	21	0.2	0.08

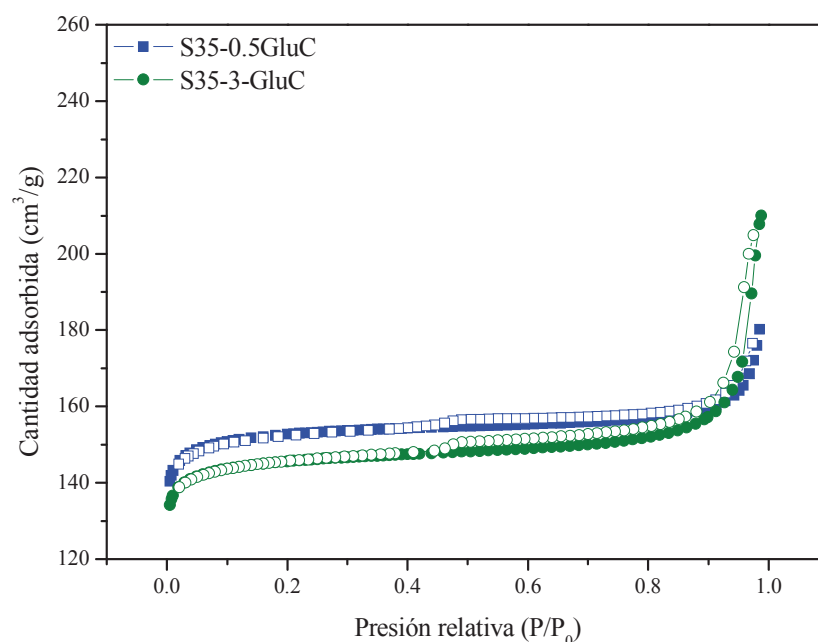


Figura 6.10. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras de SAPO-35 preparadas con glucosa como aditivo.

6.2.2.2. Propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-35 preparados con glucosamina y modificados

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos cristalizados en el horno de microondas a 200°C y distintos tiempos de síntesis se presentan en la Figura 6.11. En principio podría esperarse que para tiempos de síntesis más cortos, el sólido obtenido presentase una cristalinidad menor, dado que es posible que el material cristalino aún no estuviese completamente formado. Así mismo, a tiempos de síntesis más cortos se esperaría obtener cristales de menor tamaño [5, 11]. En este caso los difractogramas de los sólidos corresponden con el patrón teórico del SAPO-35 en todos los casos. Ninguno presenta el fondo que indica la presencia de material amorfo. Además, las intensidades de los picos de los difractogramas son similares en todos los casos, lo que indica que no hay importantes diferencias de cristalinidad entre unas muestras y otras. Es decir, puede obtenerse SAPO-35 altamente cristalino con glucosamina como aditivo y en el horno de microondas para tiempos de síntesis de solamente treinta minutos.

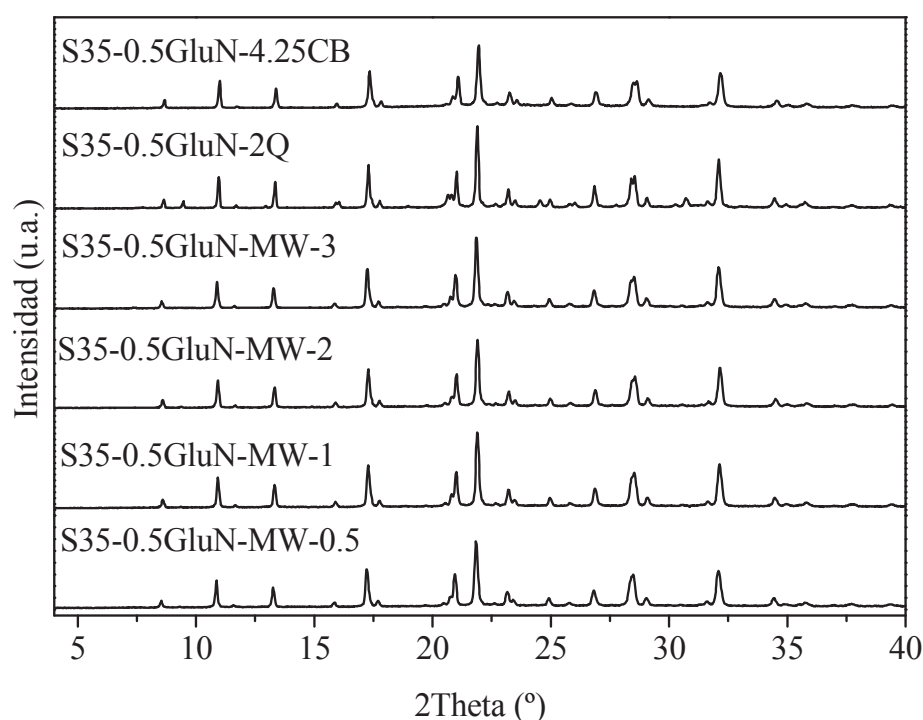


Figura 6.11. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con 0.5% de glucosamina en el horno de microondas y en combinación con otros aditivos. Las condiciones de síntesis de cada muestra son la que se indican en la Tabla 6.2.

En el caso de las muestras preparadas con combinación de dos tipos de aditivos, los difractogramas de rayos X (Fig.6.11) también son los correspondientes al patrón teórico de levinita. Tras la calcinación, dicha fase se mantiene aunque los picos se desplazan ligeramente hacia valores de ángulo mayores, lo que sugiere que se produce una cierta reducción de las dimensiones de la celda unidad (Anexo 6.1).

Por microscopía electrónica de barrido se comprueba que la glucosamina como aditivo no tiene el efecto esperado cuando la síntesis se lleva a cabo en horno de microondas. Se esperaba que la calefacción por microondas, al reducir el tiempo de síntesis, contribuyera a reducir aún más el tamaño de los cristales. Contrariamente a lo proyectado, dicho tipo de calefacción en lugar de potenciar el efecto causado por el aminoazúcar, lo modera, siendo los cristales de mucho mayor tamaño que cuando la síntesis se lleva a cabo en las mismas condiciones en la estufa convencional (Fig.6.12). Para todos los tiempos de síntesis probados se obtienen cristales de SAPO-35 de gran tamaño y bien formados. Es posible que la calefacción por microondas afecte a la pirolisis de la glucosamina en mayor medida que lo hace con la reacción de formación del silicoaluminofosfato, provocando que en las condiciones de síntesis

seleccionadas, los derivados furánicos del aminoazúcar se formen y polimericen mucho más rápidamente, de manera que desde los primeros minutos de síntesis no haya en el medio de reacción moléculas de glucosamina libres para interactuar con los núcleos crecientes de SAPO-35. Así, a pesar de que ambas estrategias van encaminadas a la obtención de cristales de menor tamaño, sus efectos no son combinables. Los cristales de SAPO-35 preparados en estas condiciones presentan una morfología de tipo macla, del mismo modo que aquellos preparados con porcentajes de glucosamina en el gel para los que el efecto de reducción de tamaño era más moderado, lo que de nuevo podría sugerir que la cantidad de glucosamina libre en el medio de síntesis cuando la cristalización se lleva a cabo en el horno de microondas, es menor que cuando la cristalización se lleva a cabo de manera más lenta en una estufa convencional. Además, cabe resaltar que el tamaño de los cristales no sufre variaciones remarcables con el tiempo de síntesis, siendo similar para todos los tiempos ensayados (Fig.6.12). Al resultar la combinación de la adición de glucosamina y el empleo de horno de microondas menos efectiva para la obtención de cristales de menor tamaño que cada una de las estrategias aplicadas independientemente, en principio el empleo de ambas técnicas en combinación no resulta ventajoso para la obtención de catalizadores mejorados para el proceso MTO.

Las muestras preparadas combinando glucosamina con otros aditivos mesoporógenos también se estudiaron por microscopía electrónica de barrido. En este caso cabe destacar que a pesar de que el tamaño de los cristales obtenidos es ligeramente menor que cuando estos aditivos –carbón y quitosano- se incorporan al medio de síntesis independientemente tal y como se muestra en el capítulo anterior (Fig.5.6, Fig.5.13) no es tan pequeño como cuando se añade independientemente la glucosamina (Fig.6.12). Tanto combinando la adición de glucosamina con la de quitosano como con la de carbón, se obtienen cristales de SAPO-35 romboédricos, cuya forma no es totalmente regular, pero que no presentan maclas. La muestra preparada con carbón como co-aditivo presenta una cantidad de material aparentemente amorfo ligeramente mayor, tal y como se aprecia en la imagen de microscopía (Fig.6.12).

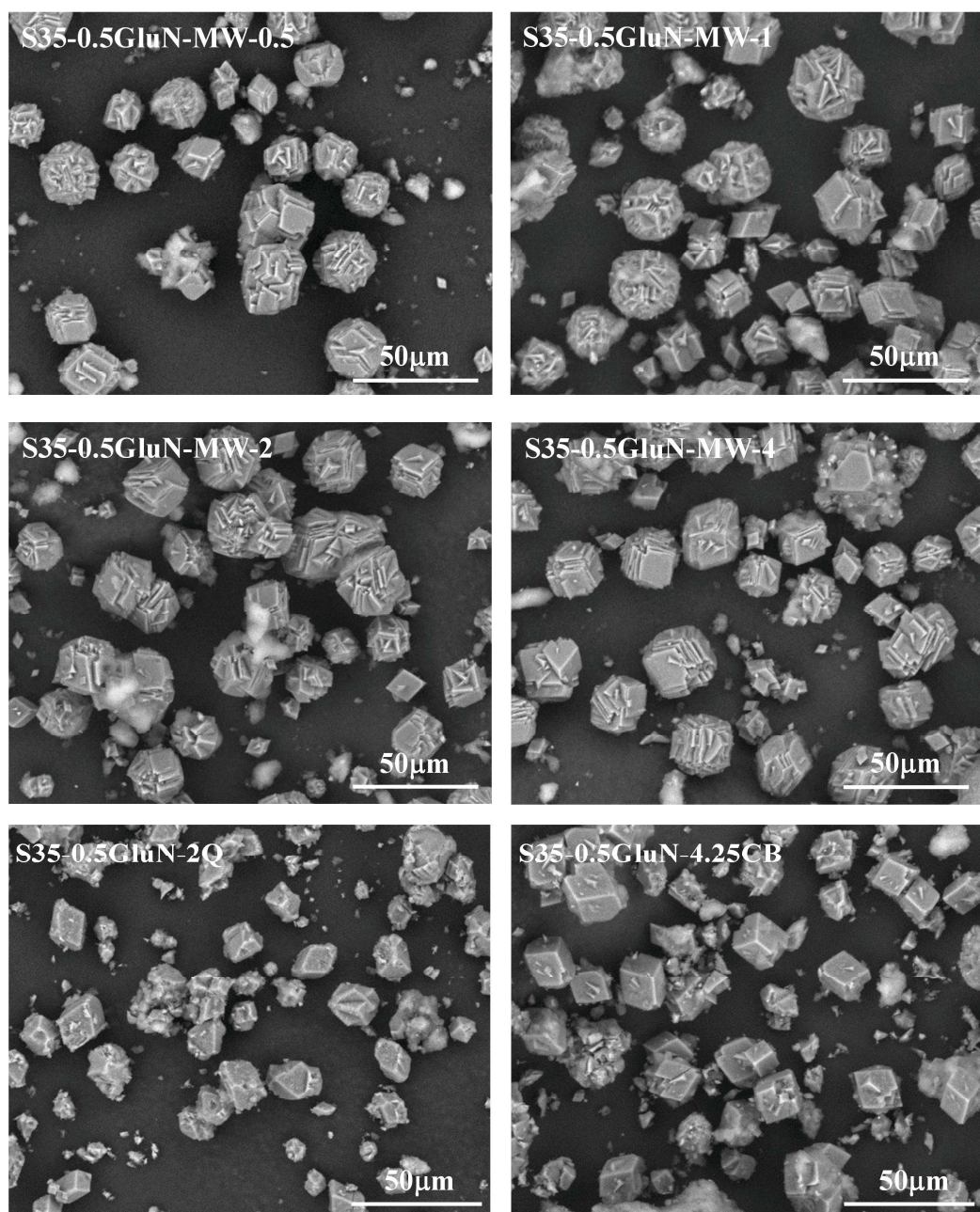


Figura 6.12. Micrografías SEM de las muestras SAPO-35 sintetizadas con glucosamina utilizando calefacción por microondas

Para verificar la incorporación del agente director de estructura así como de los co-aditivos de síntesis, se realizaron análisis termogravimétricos (ATG) de las muestras sin calcinar (Fig.6.13). Así mismo, se llevaron a cabo análisis termogravimétricos de los catalizadores calcinados para comprobar la completa eliminación de todos los compuestos orgánicos incorporados en los geles de síntesis (Fig.6.13). La combustión de los distintos materiales retenidos en el interior de los canales y cavidades del

catalizador tiene lugar en distintos pasos. Al comparar las curvas de variación de peso y las derivadas de ATG se observa que en el caso de la muestra S35-0.5GluN-2Q, preparada con quitosano y glucosamina como aditivos al gel de síntesis, las pérdidas de peso son similares a las de la muestra referencia (Fig.6.2). En principio, a temperaturas menores de 150°C se produce la desorción del agua atrapada en el interior del material zeolítico. Posteriormente hay dos pérdidas principales asociadas al material orgánico empleado como agente director de la estructura y unido más o menos fuertemente a la red inorgánica. En el caso de la muestra preparada con carbón, se detectan pérdidas en todo el rango de temperaturas estudiado. Además, el contenido total de orgánico en dicha muestra es muy elevado (en torno al 50%) en comparación con las muestras preparadas con glucosamina o quitosano y glucosamina (en torno al 20%).

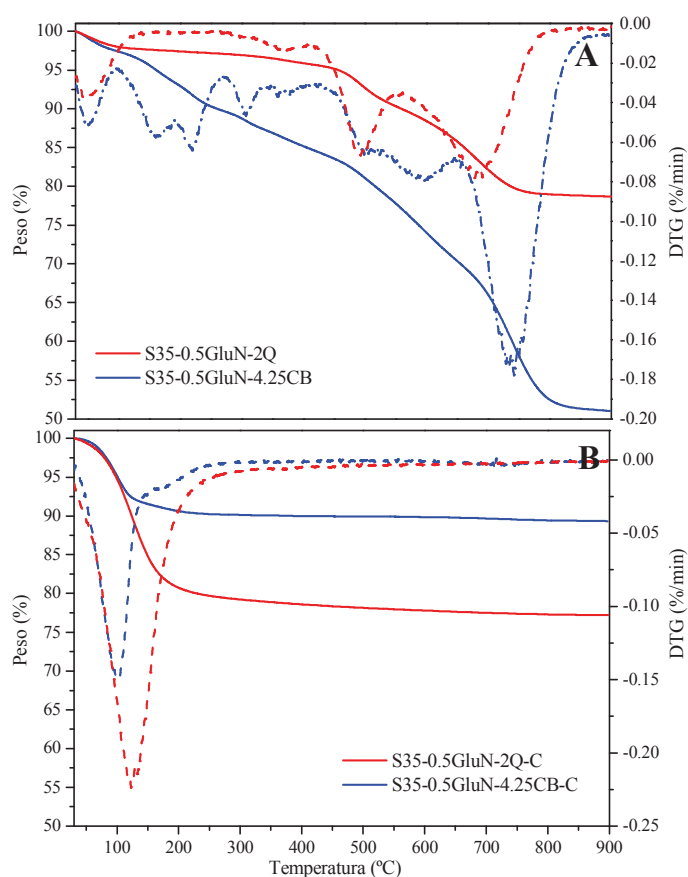


Figura 6.13. A: Análisis termogravimétrico de las muestras S35-0.5GluN-2Q y S35-0.5GluN-4.25C. **B:** Análisis termogravimétrico de las mismas muestras calcinadas. Se representa con una línea punteada la derivada de la curva obtenida del ATG

La cantidad de silicio incorporada en los materiales SAPO se determinó, como en casos anteriores, por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). En todos los casos, la relación de átomos de silicio que hay por átomo tetraédrico en los sólidos es cercana a la de los geles (Tabla 6.7). La composición química elemental de las muestras calcinadas es, así mismo, similar a la que se prepara en las mismas condiciones sin ningún aditivo (Tabla 6.5).

Tabla 6.7. Análisis químico elemental de las muestras SAPO-35 calcinadas.

Muestra	Composición	Si/(Si+Al+P)	Si/(Si+Al+P)	Incorporación de Silicio *
	molar	Gel	Sólido	
S35-0.5GluN-2Q	$\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.48}\text{P}_{0.36}\text{O}_2$	0.13	0.16	1.2
S35-0.5GluN-4.25CB	$\text{Si}_{0.16}\text{Al}_{0.47}\text{P}_{0.37}\text{O}_2$	0.13	0.16	1.2

**El valor de silicio incorporado se define como la relación entre*

$$[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Sólido}}/[\text{Si}/(\text{Si}+\text{Al}+\text{P})]_{\text{Gel}}.$$

La forma en que los átomos de silicio se incorporan en la red sólida se estudió por resonancia magnética nuclear de silicio (Fig.6.14). Se comparan las muestras preparadas con combinación de aditivos con la muestra preparada solamente con glucosamina y con la muestra referencia sintetizada por el método convencional. Los entornos de silicio formados son similares en todos los casos, siendo predominantes los entornos Si(4Al) (especies de Si aisladas). Aunque existe una mayor participación de entornos distintos a Si(4Al) en la muestra preparada con glucosamina y carbón que en las demás, dicha diferencia no es suficientemente grande como para esperar que existan grandes diferencias de acidez entre las muestras.

Para conocer las propiedades texturales de las muestras preparadas en esta sección, se analizaron las muestras calcinadas por adsorción-desorción de nitrógeno. Como en los casos anteriores, la isoterma correspondiente a la muestra preparada con quitosano (S35-0.5GluN-2Q) es de tipo I según la IUPAC (característica de materiales principalmente microporosos). Sin embargo, la isoterma de la muestra preparada con carbón (S35-0.5GluN-4.25CB) presenta un ciclo de histéresis a presiones relativas elevadas. Además, la mayor pendiente de la isoterma a presiones relativas medias es un hecho indicativo de que la muestra presenta cierta mesoporosidad (Fig.6.15).

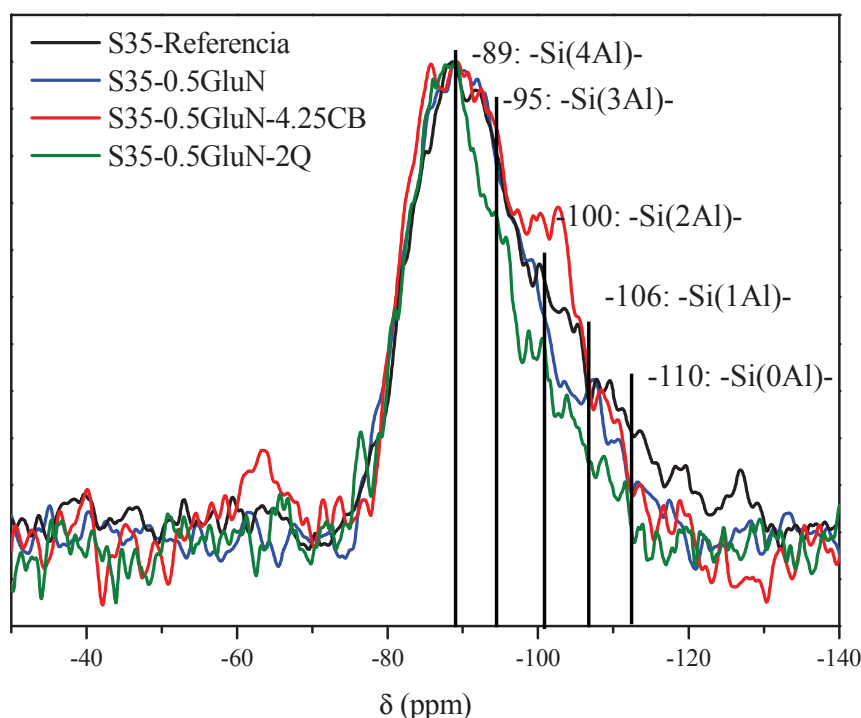


Figura 6.14. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de la muestra de SAPO-35 referencia y de las muestras de SAPO-35 preparadas con distintos aditivos después de su calcinación.

Tabla 6.8. Propiedades texturales de los materiales SAPO-35 después de la calcinación.

Muestra	Área específica (m^2/g)		Volumen de poro (cm^3/g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.5GluN-2Q	440	26	0.21	0.07
S35-0.5GluN-4.25CB	447	46	0.20	0.17

Los valores de superficie y volumen tanto microporosos como no microporosos se calculan a partir de las isothermas y se recogen en la Tabla 6.8. Tal y como era de esperar a la vista de las isothermas, la muestra preparada con carbón presenta valores tanto de superficie como de volumen no microporosos mayores que la muestra preparada con quitosano así como mayores que el resto de las muestras del capítulo. Como sucedía al emplear el aditivo mesoporógeno de manera aislada, el carbón tiene un mayor efecto generador de mesoporosidad que el quitosano. Al haber aumentado la relación entre superficie externa e interna, se espera que la difusión de los reactivos y los productos se vea facilitada en este material de manera que la desactivación de dicho catalizador se retarde.

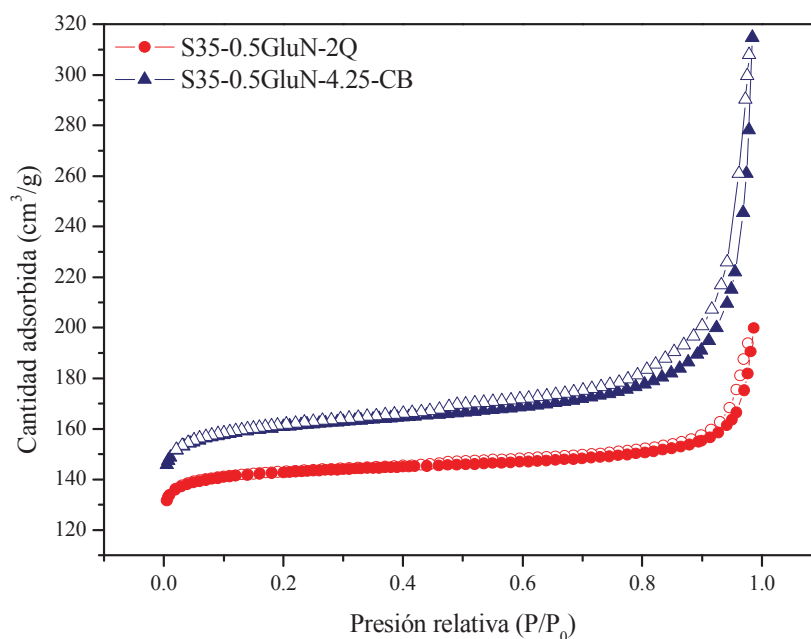


Figura 6.15. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-35 preparadas con combinación de aditivos en los geles y calcinadas. La isoterma de la muestra S35-0.5GluN-4.25CB se ha desplazado en 20 unidades arriba.

6.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO DE LOS MATERIALES PREPARADOS Y CARACTERIZADOS

Este apartado trata del estudio del comportamiento catalítico de las muestras preparadas y caracterizadas en el capítulo en el proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras con el fin de evaluar la influencia de la adición de los aminoazúcares con o sin otros aditivos de tipo mesoporógeno al gel de síntesis.

Las propiedades catalíticas de los materiales sintetizados en el apartado se estudian utilizando el equipo de microactividad catalítica descrito en la parte experimental (Capítulo 3, sección 3.5). En base a los resultados obtenidos anteriormente, de nuevo se fijaron las condiciones experimentales en 400°C y WHSV=1.2h⁻¹.

6.2.3.1. Comportamiento catalítico de los materiales SAPO-35 preparados con glucosamina o glucosa

En principio se compara el tiempo de vida de los catalizadores SAPO-35 preparados con distintos porcentajes de glucosa y glucosamina en los geles de síntesis.

Los materiales preparados con glucosamina mantienen, en comparación con la muestra referencia, valores de conversiones de oxigenados ligeramente mayores en el segundo punto de análisis, tras 15 minutos de reacción (Fig.6.16). Aun así el SAPO-35 presenta un tiempo de vida notablemente menor que otros silicoaluminofosfatos con canales de ocho miembros en las mismas condiciones de reacción.

El efecto que causa la glucosamina cuando se emplea como aditivo, es de control del crecimiento cristalino. En alguna de las condiciones ensayadas, se obtienen en presencia de glucosamina cristales de menor tamaño, lo que aumentaría la superficie externa. Sin embargo, en esas condiciones concretas para las que se reduce el tamaño cristalino, también se obtienen cristales de forma regular, sin intercrecimientos, lo que contribuye a reducir la superficie externa del material. De este modo, el mayor tiempo de vida de estas muestras es el resultado de la combinación de ambos factores: cristales de menor tamaño y maclados. Esta observación sugiere que no sólo es posible mejorar las propiedades del SAPO-35 reduciendo el tamaño de cristal, lo que facilita la difusión de los reactivos y los productos. También la combinación de una cierta reducción en los tamaños de cristal con la formación de intercrecimientos cristalinos hace que aumente la superficie externa de los cristales, lo cual tiene, del mismo modo, un efecto en el tiempo de vida (Fig.6.16). De ese modo, las muestras que tienen valores de conversión más elevados tras 15 minutos de reacción, son los materiales S35-0.5GluN, que tenía un menor tamaño cristalino, y S35-3GluN, que tenía un mayor valor de superficie externa.

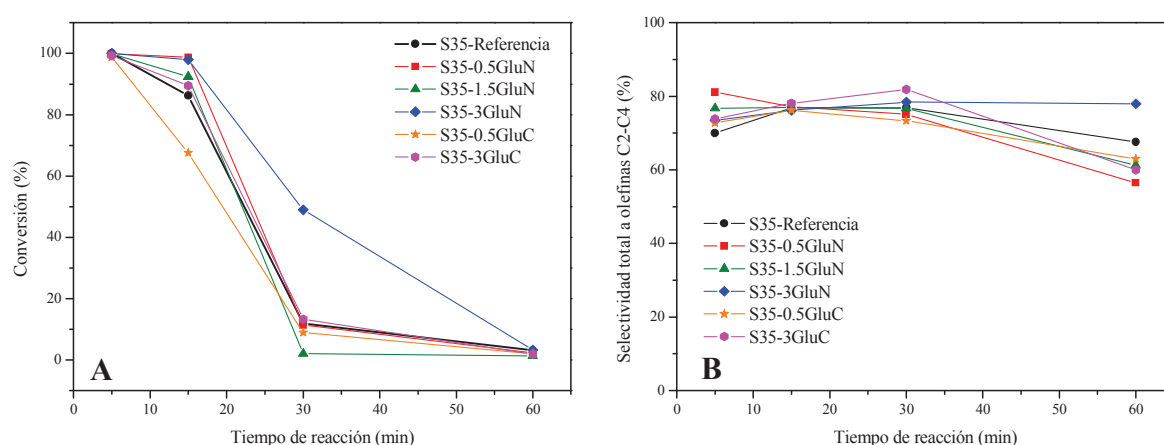


Figura 6.16. A: Conversión de oxigenados (MeOH+DME) vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35. **B:** Selectividad a olefinas C2-C4 vs tiempo de reacción. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h⁻¹, T=400°C, masa de catalizador=1.0g

Como es de esperar para silicoaluminofosfatos con ventanas de ocho miembros, debido tanto a la acidez como a la estructura de los mismos, los principales productos de reacción son olefinas C2-C4. En todos los casos, la selectividad a olefinas ligeras está en torno al 80%, tal y como se muestra en la Figura 6.17. La tendencia general en estas muestras es que la selectividad a olefinas aumente tras los primeros minutos de reacción, una vez pasado el tiempo crítico de formación de los primeros hidrocarburos. Posteriormente disminuye ligeramente al caer la conversión. De entre las olefinas, los productos mayoritarios son eteno y propeno, siendo la selectividad a olefinas C4 siempre menor al 10% a valores de conversión cercanos al 100% (Fig. 6.18).

En la muestra de SAPO-35 referencia, la selectividad a etileno es mayor que a propileno en todo momento. Sin embargo, los catalizadores preparados con glucosamina en los geles presentan, en los primeros minutos de reacción, una selectividad a propileno ligeramente mayor que a etileno. Este efecto es más acusado en los casos en los que la glucosamina ha tenido un efecto de bloqueo del crecimiento cristalino mayor. La mayor selectividad a propileno se obtiene al emplear el catalizador preparado con un porcentaje de glucosamina en el gel de 0.5%. Este efecto, que se palía pasados unos minutos de reacción cuando aumenta la selectividad a etileno y disminuye a propileno (Fig. 6.18), puede estar originado propiamente por el tamaño de cristal de las muestras. Al facilitarse la accesibilidad a los centros activos en cristales de menor tamaño, ciertas moléculas formadas pueden difundir de manera que no permanecen en el interior del catalizador evolucionando para convertirse en otras de mayor tamaño y alterando las selectividades. Este puede ser el caso del propileno. Además, los alquenos pueden formar, en las condiciones de reacción, moléculas aromáticas y pesadas –en el rango de más de cinco átomos de carbono. Las selectividades a ese tipo de productos son menores cuando se emplean como catalizadores de la reacción los materiales preparados incorporando glucosamina a los geles. El propileno puede difundir más fácilmente, de manera que no evoluciona en el interior del SAPO para formar moléculas más pesadas. Así, la selectividad a propileno aumenta mientras que la selectividad a hidrocarburos más pesados disminuye. Como es normal en el proceso, la selectividad a metano aumenta a medida que se desactiva el catalizador (Anexo 6.2).

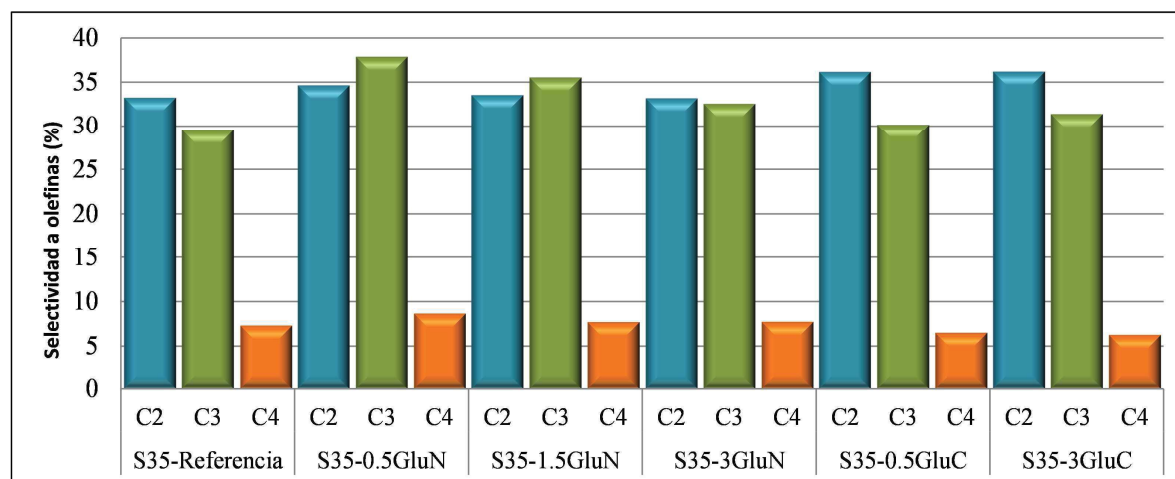


Figura 6.17. Selectividad a los distintos productos a 5 minutos de reacción con los catalizadores SAPO-35 seleccionados. Condiciones experimentales: WHSV= $1.2h^{-1}$, $T=400^{\circ}C$, masa de catalizador=1.0g

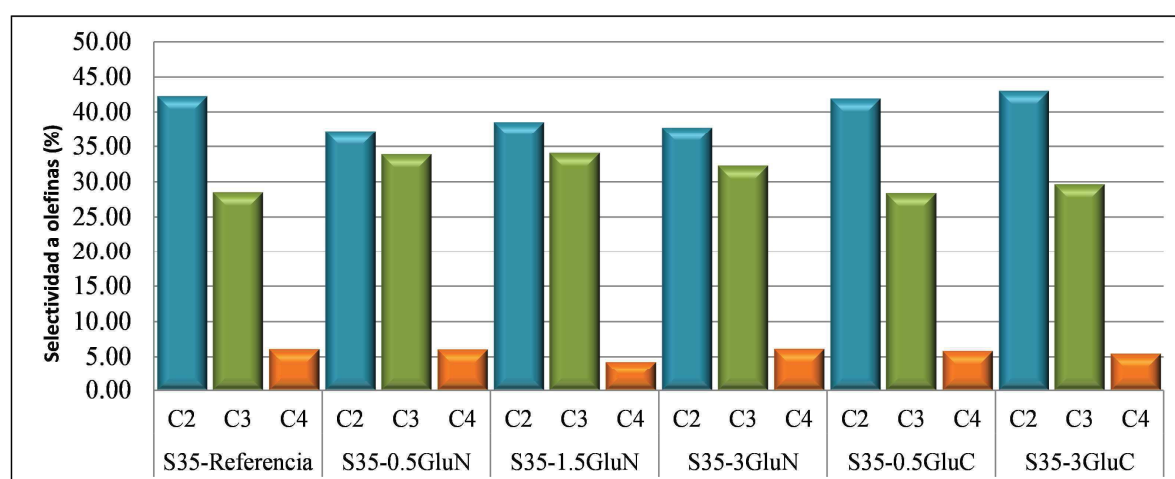


Figura 6.18. Selectividad a los distintos productos a 15 minutos de reacción con los catalizadores SAPO-35 seleccionados. Condiciones experimentales: WHSV= $1.2h^{-1}$, $T=400^{\circ}C$, masa de catalizador=1.0g

6.2.3.2. Comportamiento catalítico de los materiales SAPO-35 preparados con glucosamina y agentes mesoporógenos

Por último, se han ensayado en el proceso MTO las muestras preparadas con carbón y quitosano en combinación con glucosamina como aditivos en los geles de síntesis. Los tiempos de vida de los catalizadores preparados en estas condiciones son apreciablemente mayores que en el caso del SAPO-35 convencional (Fig.6.19).

La muestra preparada con glucosamina y quitosano en el gel de síntesis tiene un tiempo de vida en las condiciones de reacción similar a la preparada con 3% de glucosamina en el gel (S35-3GluN). Al ser el quitosano un polímero lineal formado mayoritariamente por monómeros de glucosamina (Fig.6.20), es posible que el efecto originado sea similar al que tiene lugar cuando se incorporan en el gel porcentajes elevados del monómero de amino azúcar (Fig.6.16).

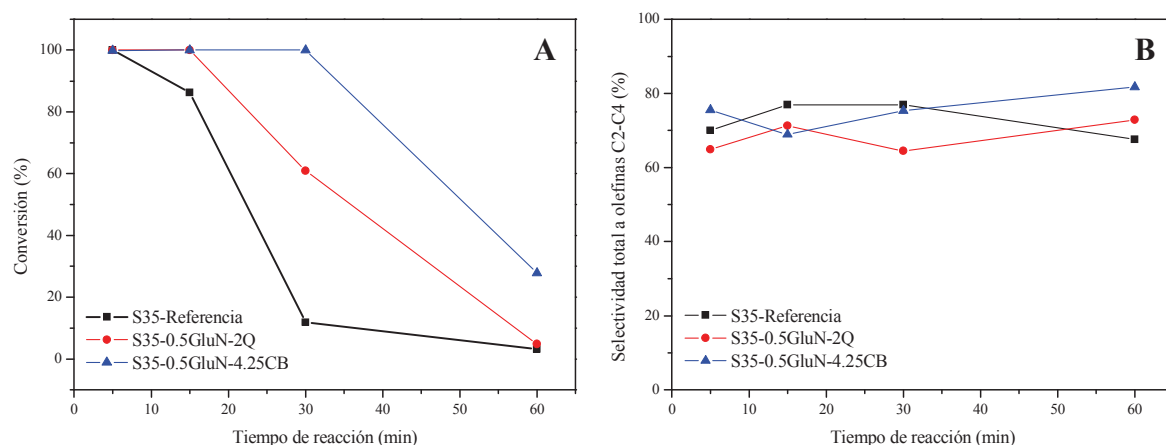


Figura 6.19. A: Conversión de oxigenados (MeOH+DME) vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35. **B:** Selectividad a olefinas C2-C4 vs tiempo de reacción. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h⁻¹, T=400°C, masa de catalizador=1.0g

De la combinación de glucosamina con carbón como aditivos en la síntesis se obtienen cristales de menor tamaño que los formados empleando solamente carbón. Así mismo, la superficie no microporosa del sólido obtenido aumenta con respecto a la muestra preparada simplemente con glucosamina. De este modo se facilita el camino de difusión de reactivos y productos entre los centros activos y la superficie del catalizador, de manera que al emplear la muestra S35-0.5GluN-4.25CB como catalizador, se mantienen tasas de conversión de oxigenados más elevadas durante más tiempo (Fig.6.19).

Al aumentar el tiempo de reacción, la selectividad a etileno aumenta ligeramente, mientras que la cantidad de propileno tiende a disminuir (Fig.6.21, Fig.6.22). El comportamiento de la muestra preparada con glucosamina y carbón, es ligeramente diferente. En dicha muestra, tanto la selectividad a etileno como a propileno disminuyen en los primeros minutos de reacción. Es posible que sea porque cuando se toma el primer punto aún no ha pasado el periodo de inducción durante el cual se

forma la reserva de hidrocarburos que posteriormente lleva a las condiciones de reacción autocatalítica. Este hecho concuerda con el rápido incremento de la selectividad a alcanos en la muestra S35-0.5GluN-4.25CB durante los quince primeros minutos de la reacción (Anexo 6.3). Dicho valor de selectividad sugiere que en el interior del material se están formando compuestos aromáticos a partir de olefinas, liberando alcanos y consumiendo propileno en el proceso.

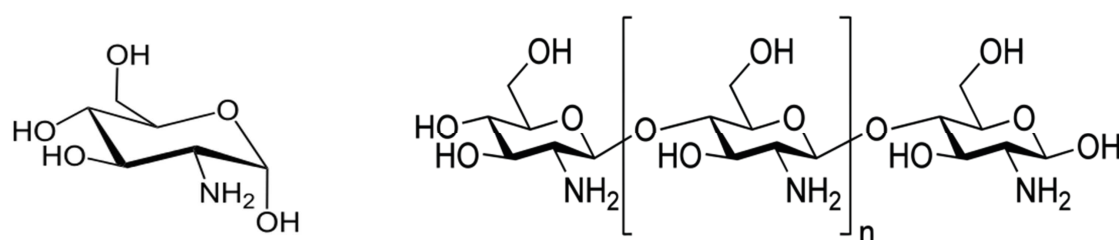


Figura 6.20. Izquierda: Molécula de glucosamina. **Derecha:** Representación del polímero de quitosano, formado de monómeros de glucosamina

En la muestra preparada con carbón y glucosamina, la selectividad a etileno aumenta una vez pasado el periodo de inducción. La tendencia en la muestra preparada con glucosamina y quitosano es la misma hasta valores de conversión muy bajos.

La mayor selectividad a olefinas C4 se obtiene con la muestra preparada con glucosamina y carbón (S35-0.5GluN-4.25CB). Al ser los centros activos más accesibles también es más fácil que difundan moléculas de mayor tamaño, como es el caso de los butenos (Fig.6.20; Fig.6.21). Ambas muestras presentan selectividades a metano más bajas que la muestra referencia. Aun así, la selectividad a metano aumenta, como es de esperar, con la desactivación de los catalizadores (Anexo 6.3).

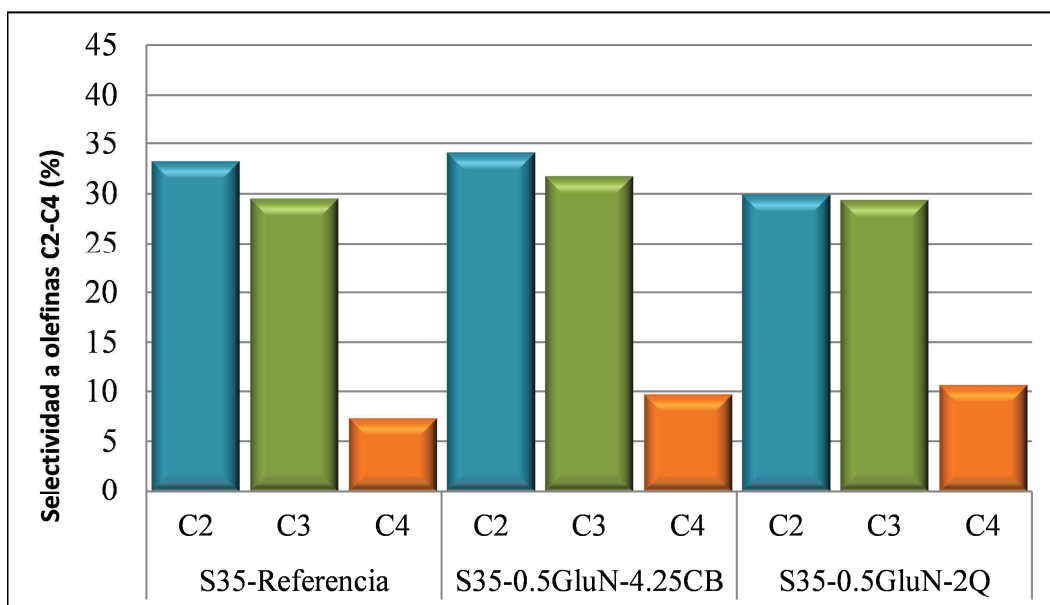


Figura 6.21. Selectividad a los distintos productos a 5 minutos de reacción con los catalizadores SAPO-35 preparados con combinación de aditivos. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^{\circ}\text{C}$, masa de catalizador=1.0g

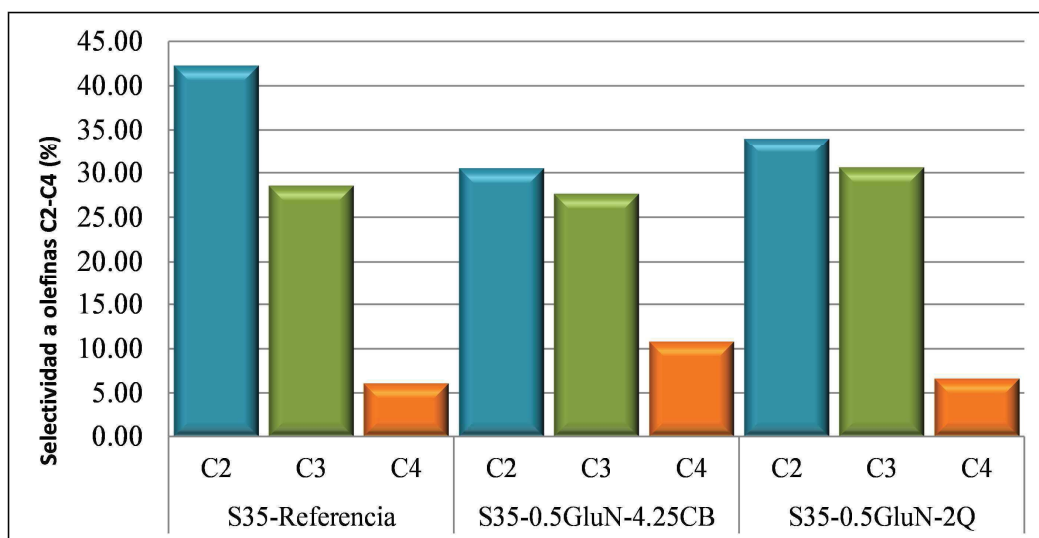


Figura 6.22. Selectividad a los distintos productos a 15 minutos de reacción con los catalizadores SAPO-35 preparados con combinación de aditivos. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^{\circ}\text{C}$, masa de catalizador=1.0g

Tal y como sucedía en el capítulo anterior, los efectos más relevantes se registran cuando se emplea carbón como aditivo mesoporógeno. En los análisis de NH_3 -TPD no se registran cambios relevantes en la acidez al comparar las muestras, de ese modo, no habrá una influencia de las diferencias de acidez en el distinto comportamiento

catalítico de las muestras (Fig.6.23). Así, las diferencias observadas en el comportamiento catalítico son achacables a la diferencia en el tamaño de los cristales y en la superficie no microporosa en general (Fig.6.19.A).

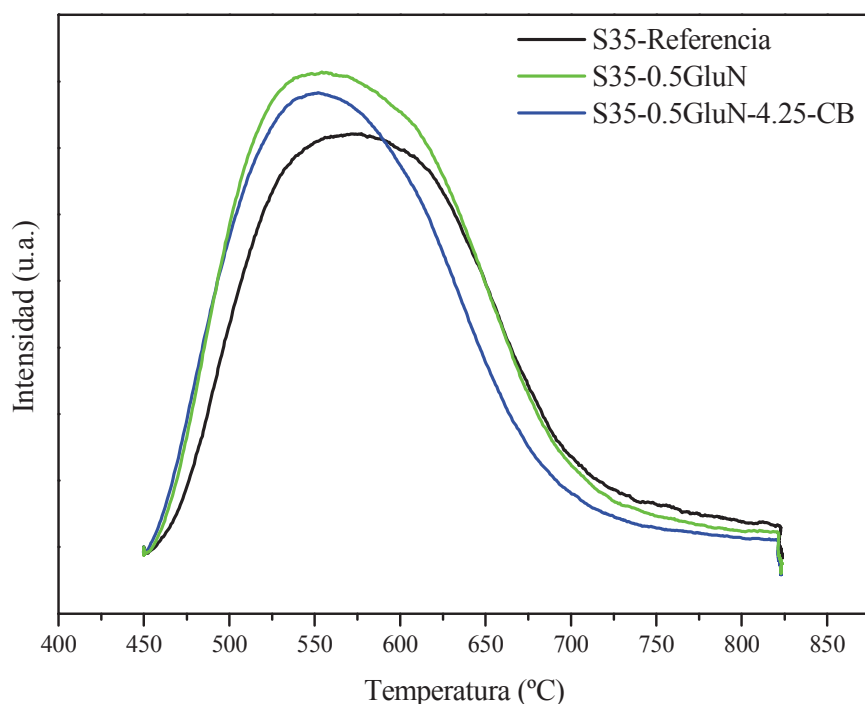


Figura 6.23. Perfiles de NH₃TPD de las muestras de SAPO-35 calcinadas.

6.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

En el presente capítulo se ha tratado de mejorar las propiedades fisicoquímicas del SAPO-35 como catalizador en el proceso MTO utilizando aditivos en la síntesis de los materiales. Se empleó glucosamina esperando que los derivados macromoleculares de dicho amino-azúcar que presumiblemente se forman a la temperatura de síntesis tuvieran un efecto generador de mesoporosidad. Sin embargo, la glucosamina resultó ser un agente controlador del crecimiento cristalino [10]. Empleando glucosa, en lugar de glucosamina, como aditivo en los geles de síntesis de SAPO-35 se comprobó que el grupo amino de la glucosamina parece tener un papel clave en la interacción entre los núcleos crecientes de SAPO-35 y las moléculas de amino-azúcar, que hace que dichas moléculas encapsulen los núcleos de SAPO-35 bloqueando su crecimiento. Con el objetivo de obtener cristales de SAPO-35 de pequeño tamaño y con mesoporos en su

estructura, se empleó una combinación de aditivos utilizando quitosano y carbón como agentes mesoporógenos y glucosamina como controlador del tamaño cristalino.

La mejora de las propiedades fisicoquímicas en los materiales SAPO-35 preparados tuvo un efecto en su comportamiento catalítico en el proceso MTO, dado que el aumento en la superficie y volumen no microporosos facilitó la difusión de moléculas voluminosas que causan la desactivación de los catalizadores y, de ese modo, se incrementó su tiempo de vida.

6.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4489-4491.
- [2] C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 7116-7117.
- [3] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Applied Catalysis A: General* 472 (2014) 72-79.
- [4] T. Alvaro-Munoz, E. Sastre, C. Marquez-Alvarez, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 4330-4339.
- [5] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 306-314.
- [6] L. Zhou, T. Lu, J. Xu, M. Chen, C. Zhang, C. Chen, X. Yang, J. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials* 161 (2012) 76-83.
- [7] Y.S. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 10974-10976.
- [8] M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4380-4382.
- [9] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [10] I. Pinilla-Herrero, L. Gómez-Hortigüela, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Microporous and Mesoporous Materials* 219 (2016) 322-326.
- [11] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 882-895.

CAPÍTULO 7

Estudio de materiales de tipo SAPO-35 dopado con Co(II)

CAPÍTULO 7

ÍNDICE:

7.1. INTRODUCCIÓN	230
7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	230
7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS.	230
7.2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS	231
7.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO	247
7.3. CONCLUSIONES	250
7.4. BIBLIOGRAFÍA	251

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha indicado anteriormente, además de las propiedades físicas y estructurales, las propiedades químicas de los catalizadores zeolíticos influyen drásticamente en la distribución de productos obtenida en el proceso de transformación de metanol a olefinas. Dado que el control de la selectividad es uno de los constantes retos en la investigación referente al proceso MTO, el estudio y el control de las propiedades químicas resulta de gran interés para poder clarificar la influencia de dichas propiedades en la selectividad de manera que ésta pueda dirigirse en función de cuáles sean los productos más demandados en cada momento. Por sustitución isomórfica de metales, principalmente metales de transición, en una red SAPO, puede alterarse la acidez de dicho material de manera que se modifiquen sus propiedades catalíticas [1].

En este capítulo se va a estudiar la actividad, la selectividad a olefinas ligeras y el tiempo de vida de materiales de tipo SAPO-35 dopados con distintas cantidades de cobalto divalente, así como la influencia de la incorporación de dichos dopantes en las propiedades de los materiales sintetizados. La cantidad de silicio y de cobalto incorporada en los materiales se ha variado sistemáticamente, de manera que pueda relacionarse de forma directa la composición de los geles de síntesis con las propiedades de los materiales obtenidos. Las muestras obtenidas en el capítulo se compararán con una muestra de SAPO-35 referencia (S35-0.6-24E, ver Tabla 4.1). Se espera registrar un cambio en el comportamiento catalítico de las muestras, debido a las variaciones en las propiedades de los mismos, principalmente en la acidez.

7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.2.1. SÍNTESIS DE LOS MATERIALES POROSOS.

Se han preparado materiales SAPO-35 a los que se ha incorporado Co (II) como dopante, empleando para ello una sal del metal divalente, concretamente nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Con el propósito de hacer un barrido de composiciones sistemático, se han preparado dos series de síntesis (Tabla 7.1). En primer lugar, se varía la proporción molar de cobalto (y) entre 0.00 y 0.60, manteniendo constante la cantidad de silicio en los geles. La proporción molar de silicio (x) empleada en esta primera serie ha sido 0.6, de manera que los catalizadores preparados puedan compararse directamente con la muestra que se ha considerado referencia a lo largo de

toda la tesis (S35-0.6-24E, ver Tabla 4.1). En una segunda serie de síntesis se mantiene constante la cantidad de cobalto que se incorpora en los geles de síntesis ($y = 0.1$) y se varía el contenido de silicio de los mismos entre 0 y 0.8 en proporción molar (Tabla 7.1). Como se indica en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.2.2.5), los materiales zeolíticos se obtienen a partir de los geles por síntesis hidrotermal, utilizando hexametenimina (HMI) como agente director de estructura y llevando a cabo la síntesis a 200°C en una estufa convencional. Teniendo en cuenta los experimentos realizados en los capítulos anteriores, se selecciona como tiempo fijo de cristalización 24 horas.

Tabla 7.1. Condiciones experimentales para la síntesis de los distintos materiales SAPO-35 dopados con cationes Co(II)
Composición molar de los geles: $1\text{Al}_2\text{O}_3$: $1\text{P}_2\text{O}_5$: $x\text{SiO}_2$: $y\text{CoO}$: 1.5HMI : $55\text{H}_2\text{O}$.

Muestra	x	y	pH Gel	pH Crist	Fase	ρ sólido (% peso)
S35-0.6-24E	0.60	0.00	6.8	6.9	LEV	20
S35-0.6Si-0.05Co	0.60	0.05	6.0	7.3	LEV	20
S35-0.6Si-0.1Co	0.60	0.10	5.8	7.1	LEV	18
S35-0.6Si-0.3Co	0.60	0.30	5.6	6.4	LEV	20
S35-0.6Si-0.6Co	0.60	0.60	5.6	6.3	LEV	18
S35-0.8Si-0.1Co	0.80	0.10	6.0	7.3	LEV	18
S35-0.3Si-0.1Co	0.30	0.10	5.8	6.3	LEV	17
S35-0.1Si-0.1Co	0.10	0.10	6.0	6.3	LEV	15
S35-0.1Co	0.00	0.10	6.3	7.9	LEV+Impureza	14

El valor de pH_{Gel} se refiere al de cada uno de los geles antes de la cristalización del SAPO, y el pH_{Crist} corresponde al de las aguas madres en cada autoclave después de la cristalización. El rendimiento a sólido, llamado en la tabla “ ρ sólido”, se refiere a la masa de muestra sólida obtenida con respecto a la masa inicial de gel en cada autoclave.

7.2.2. PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS

La incorporación de heteroátomos en la estructura de un silicoaluminofosfato puede alterar la simetría del mismo o la topología que se obtiene en las mismas condiciones de síntesis empleadas para la preparación de dicho material en ausencia del heteroátomo en cuestión. Del mismo modo, la incorporación de un heteroátomo en la estructura puede conllevar cambios en la estabilidad del material, que afectan al proceso de síntesis y al material obtenido en unas condiciones experimentales de tiempo y temperatura determinados [2-5]. Se ha reportado en estudios anteriores que ocasionalmente los cambios registrados en los parámetros de red no se correlacionan

exactamente con el contenido de heteroátomo en cada caso [6]. Para conocer el efecto que tienen la presencia y proporción de átomos de cobalto en la estructura cristalina de los materiales obtenidos en las condiciones de síntesis que se indican en la Tabla 7.1, se analizan las muestras sólidas preparadas por difracción de rayos X. En el equipo de difracción de rayos X con radiación de cobre, algunos elementos de la tabla periódica (concretamente Fe, Co y Ni) producen fluorescencia, lo que dificulta la interpretación de los rayos X. Así, es necesario corregirlos empleando un monocromador a la salida de la muestra que elimine parte de la señal de fluorescencia. Los patrones de difracción de las muestras presentan los picos de difracción correspondientes a la fase levinita del SAPO-35 [7], excepto en el caso del sólido preparado exclusivamente con cobalto (S35-0.1Co) (Fig.7.1). En el caso de dicha muestra, en el patrón de difracción además de los picos de baja intensidad correspondientes al patrón de levinita aparece una señal a ángulo bajo, que podría estar relacionada con la existencia de un material de tipo laminar.

La intensidad de los picos de difracción en los materiales preparados con composición de CoSAPO es generalmente menor que la del material referencia, lo que implica que la cristalinidad de los sólidos obtenidos es menor. Anteriormente se había observado con otras estructuras y otros heteroátomos, que al aumentar la carga de dopante, la cristalinidad del material se reducía [2]. En este caso se aprecia que en la primera serie de muestras, preparadas con una cantidad de silicio fija (0.6), la intensidad de los picos disminuye al aumentar la cantidad de cobalto que se incorpora a los geles, siendo dicha disminución especialmente notoria en las muestras preparadas con proporción molar de cobalto 0.3 y 0.6. Por otra parte, cuando las muestras se preparan con un contenido de cobalto fijo mientras se varía la proporción de silicio, la cristalinidad es bastante alta en todos los casos excepto en el caso de la muestra preparada con una proporción de silicio en el gel de 0.8. De manera global, se observa que los materiales que presentan una menor cristalinidad son aquellos en los que la cantidad total de dopante (Si+Co) es elevada (Fig.7.1)

A continuación, estos materiales se caracterizan para determinar sus propiedades fisicoquímicas y el efecto de la composición del gel en dichas propiedades. En primer lugar, hay que señalar el significativo color azul intenso de las muestras sintetizadas (Fig.7.2) debido a los cationes de Co^{2+} en coordinación tetraédrica. Se encuentra que la intensidad del color de las muestras depende de la proporción molar de cobalto que se añade en los geles. Así, tal y como se aprecia en la Figura 7.2, cuanto mayor es la proporción de cobalto en los geles (y esperablemente en los sólidos), más intenso es el color de la muestra obtenida. A pesar de que los sólidos que se recogen de los

autoclaves tras la síntesis hidrotermal son coloreados, las aguas madres de la síntesis así como las aguas de lavado son incoloras.

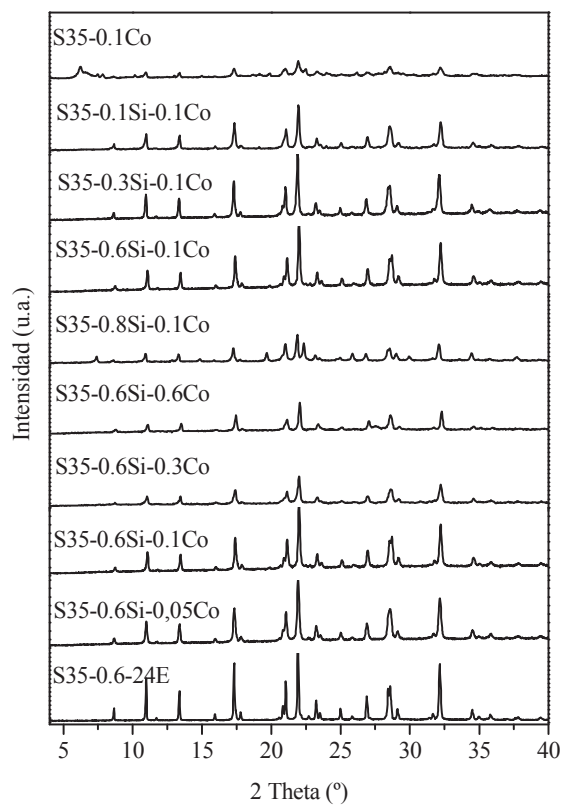


Figura 7.1. Difractogramas de rayos X de las muestras sin calcinar preparadas con incorporación combinada de silicio y cobalto en la estructura de la red. La escala de intensidad de la muestra S35-0.6-24E es el doble que la del resto de las muestras.

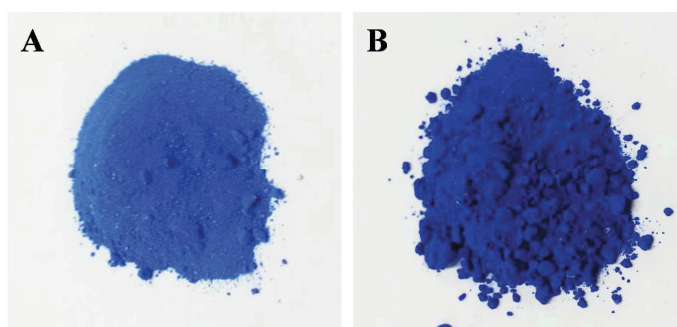


Figura 7.2. Fotografías de las muestras CoSAPO-35 preparadas con distinta composición del gel. A: Muestra S35-0.6Si-0.1Co. B: Muestra S35-0.6Si-0.3Co.

A lo largo del proceso de síntesis de los materiales inorgánicos, se producen algunos cambios de color bastante significativos. En primer lugar, la sal que se toma como fuente de los heteroátomos es un nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en el que el catión Co^{2+} se encuentra coordinado a seis moléculas de agua en geometría hexaédrica tal y como se muestra en la Figura 7.3, lo que le confiere un color rosado. Una vez que se añade el agente director de estructura orgánico se produce un aumento del pH del gel de síntesis, lo que provoca que se desplace el equilibrio de las especies de cobalto para formar $\text{Co}(\text{OH})_2$, compuesto ligeramente insoluble que sufre una precipitación parcial. Dicho compuesto presenta un color azul pálido. Finalmente, tras el proceso de síntesis hidrotermal, se recoge un sólido azul intenso cuyo color se asocia a la coordinación tetraédrica de cationes de Co^{2+} en la red del material zeolítico (Fig.7.3). Tal y como se ha indicado anteriormente, la intensidad del color de las muestras es un indicativo del contenido en cobalto de las mismas. Dicha intensidad puede analizarse de forma cualitativa para establecer comparaciones entre las distintas muestras empleando espectroscopía de UV-Visible por reflectancia difusa. Las transiciones del Co^{2+} en coordinación octaédrica y tetraédrica son marcadamente distintas [8]. En este caso, aparece entre 500 y 650nm una banda triplete correspondiente a absorciones correspondientes al paso del estado fundamental $^4\text{A}_2(\text{F})$ a los estados excitados $^4\text{T}_1(\text{P})$ y $^4\text{T}_1(\text{F})$ del Co^{2+} (d^7). Dichas transiciones son las correspondientes a una coordinación tetraédrica del ión metálico. La espectroscopía de UV-Visible se ha empleado para determinar el contenido relativo de cobalto en las muestras. En la primera serie de síntesis, en la que se mantiene una proporción molar constante de silicio en los geles mientras se varía el contenido de cobalto, en general la señal es más intensa a medida que aumenta la cantidad de cobalto incorporada en los geles; sin embargo, la muestra preparada con una proporción molar de silicio de 0.3 es la que tiene una mayor intensidad. En principio, el aumento de la proporción molar de cobalto en los geles implica una mayor incorporación de cobalto en los sólidos, lo que causa una mayor intensidad del color azul de las muestras (Fig.7.4.A). En la segunda serie de síntesis se mantiene una proporción constante de cobalto mientras se varía la proporción molar de silicio (Tabla 7.1). En dichas muestras, a pesar de que cambia la proporción Co/Si, no se aprecian importantes variaciones en la intensidad de la señal en el espectro de UV-Visible, lo que indica que el contenido de cobalto de las muestras es similar en todos los casos (Fig.7.4.B).

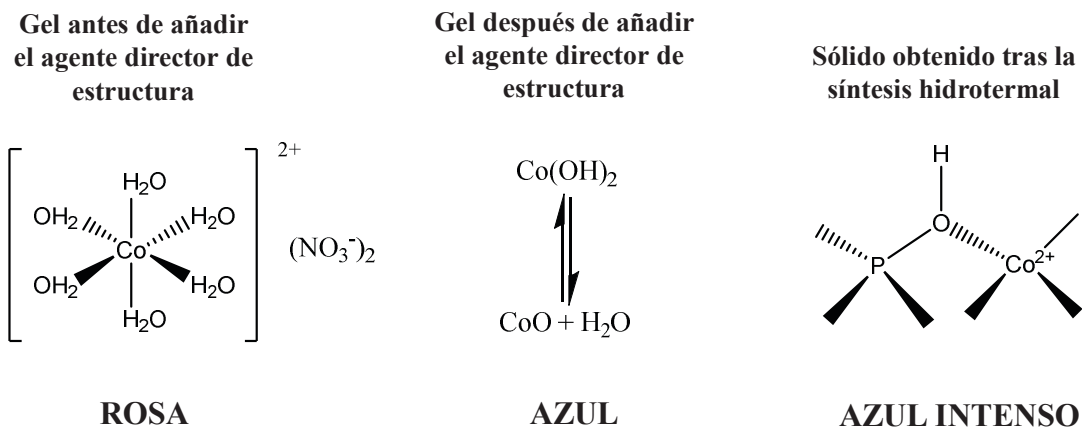


Figura 7.3. Especies de cobalto presentes en cada una de las etapas de la síntesis de los materiales.

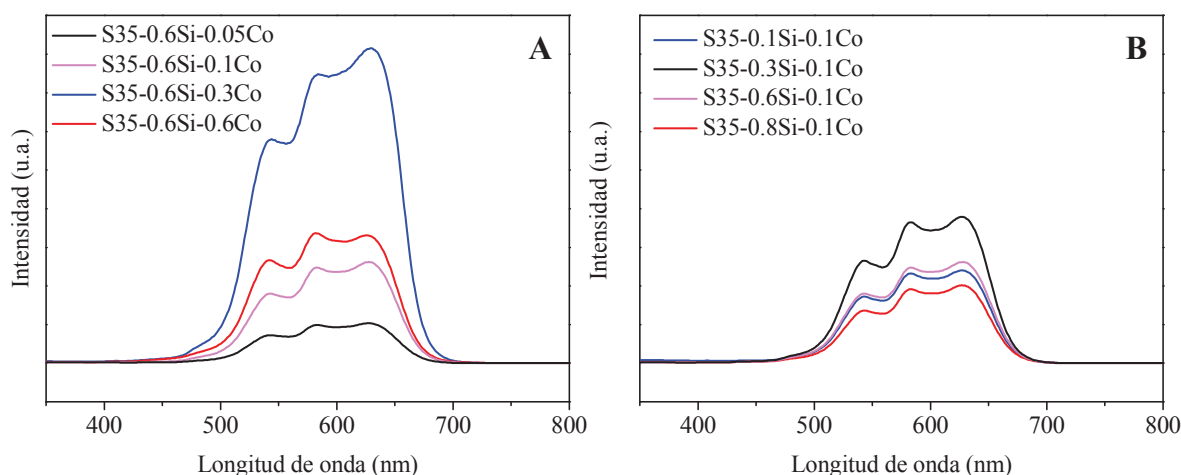


Figura 7.4. Análisis de espectroscopía de UV-Visible por reflectancia difusa de las muestras CoSAPO-35 preparadas con distintas proporciones Si/Co en los gels.

Para comprobar si la incorporación de cobalto como dopante en el material tiene un efecto en la morfología de los materiales preparados se estudian las muestras por microscopía electrónica de barrido (Fig.7.5). En la parte superior de la Figura 7.5 se presentan las micrografías que muestran el aspecto de los materiales correspondientes a la primera serie de síntesis en la que se varía la proporción molar de cobalto. En principio, se observa que en todos los casos la incorporación del heteroátomo en la estructura causa cambios notables en la morfología de los cristales obtenidos. En las muestras con contenidos de cobalto de entre 0.05 y 0.3 en proporción molar, los materiales se obtienen como cristales con un gran número de intercrecimientos

(Fig.7.5). En esas tres muestras al aumentar la cantidad de cobalto incorporada aumenta el grado de intercrecimiento de los cristales formados hasta llegar a obtenerse cristales de CoSAPO-35 con morfología de tipo esferoide tal y como se aprecia en la imagen. Finalmente, la muestra sintetizada con la proporción de cobalto más alta (muestra S35-0.6Si-0.6Co) tiene una morfología diferente al resto. En la micrografía parece apreciarse la existencia de una cantidad de material amorfo notablemente superior a la que aparece en el resto de las muestras. Además, los cristales que se forman para esta muestra con mayor proporción de cobalto son de menor tamaño y con morfología romboédrica y un menor grado de maclado. Se aprecia al llevar a cabo el estudio de microscopía de esta muestra que hay, además de los cristales, pequeños aglomerados sólidos más brillantes. En el microscopio SEM los átomos con un mayor peso atómico producen imágenes más brillantes, por lo que esos aglomerados que se ven podrían probablemente asociarse con partículas de óxido de cobalto. Así, puede concluirse que la incorporación de cobalto como dopante en la estructura y la proporción del mismo que se introduce, afecta y condiciona la cristalización del material zeolítico.

En relación a la segunda serie de síntesis en la que se varía sistemáticamente la cantidad de silicio manteniendo una proporción molar de cobalto en los geles de síntesis constante de la manera que se muestra en la Tabla 7.1, las observaciones derivadas del estudio por microscopía SEM son similares. En todos los casos los cristales obtenidos son de gran tamaño y con un elevado número de intercrecimientos, mucho mayor que en los materiales preparados en las mismas condiciones y con la misma proporción de silicio en los geles pero en ausencia de cobalto (Fig.7.6 y Fig.4.2).

De estudios anteriores, se sabe que la estabilidad térmica puede ser menor en materiales de tipo zeolítico con alguna de las posiciones tetraédricas ocupadas por átomos diferentes a aluminio, silicio o fósforo [5]. Esto implica que la calcinación de las muestras preparadas en este capítulo puede resultar especialmente compleja al tratarse de materiales potencialmente más sensibles a la degradación térmica. Para la calcinación de los materiales se emplea el método convencional descrito en la parte de procedimiento experimental (Capítulo 3, Sección 3.3).

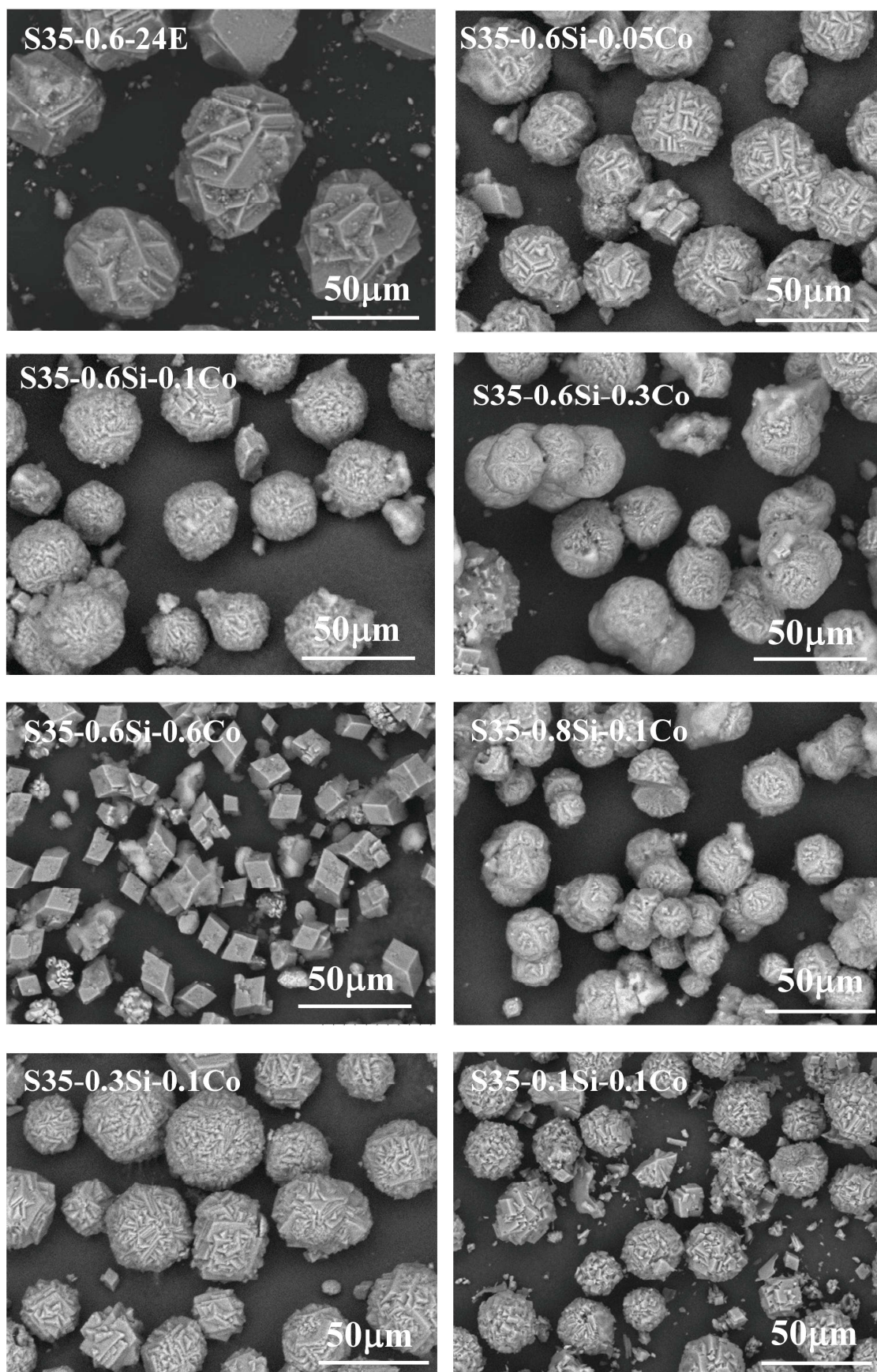


Figura 7.5. Micrografías SEM de los sólidos CoSAPO-35 preparados

Al igual que en los capítulos precedentes, se llevan a cabo estudios de TGA antes y después de la calcinación de las muestras. Así se verifica tanto la incorporación del ADE en la estructura del material zeolítico como su completa eliminación tras la calcinación. La calcinación de materiales zeolíticos dopados con átomos de Co^{2+} es un proceso muy estudiado ya que, además de eliminarse el ADE del interior y formarse los centros ácidos Brønsted, es necesario tener en cuenta que el cobalto tiene dos posibles estados de oxidación y que, por tanto, tiene propiedades redox. En estudios anteriores se plantea que un tratamiento térmico en atmósfera de aire causará la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} , manteniéndose dichos iones en las posiciones T correspondientes de la estructura zeolítica [9-12]. Considerando que el Co^{2+} se incorpora preferentemente en posiciones de aluminio (mecanismo de sustitución SM1) se genera en la red una carga negativa que se compensará por el ADE orgánico y que formará un centro ácido Brønsted después de la calcinación (Fig.7.3). Sin embargo, si se produce la oxidación de los cationes de Co^{2+} a Co^{3+} , entonces se compensará el exceso de carga negativa de la estructura, perdiéndose también el centro ácido (Fig.7.7) [13].

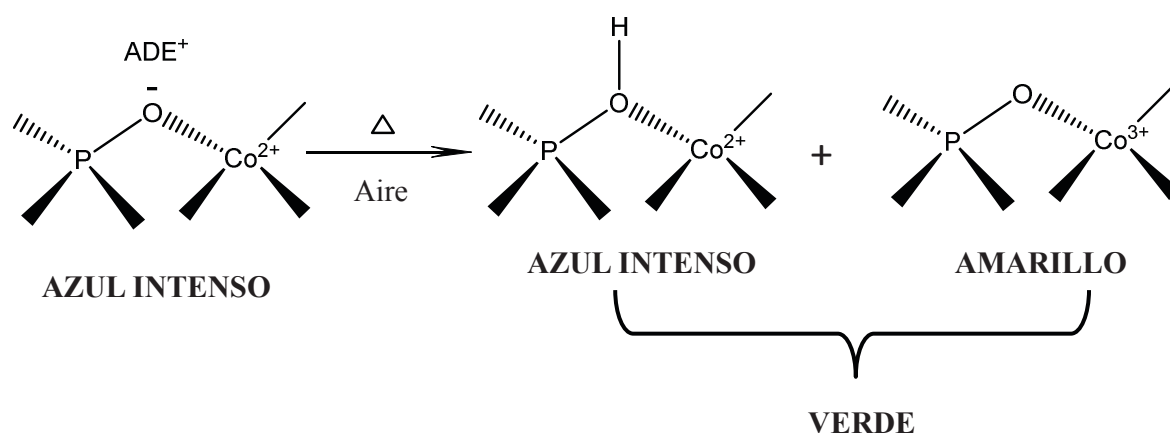


Figura 7.7. Esquema de la posible oxidación del cobalto en el interior de la red del zeotipo durante la calcinación para eliminar el agente director de estructura.

Durante la calcinación de los materiales CoSAPO-35, se observa otro significativo cambio de color. En este caso, las muestras, que eran inicialmente azul intenso, pasan a ser de color verde después del proceso de calcinación (Fig.7.8). Dicho cambio también ha sido muy discutido, y aunque algunos autores propusieron que se debe a una distorsión del entorno tetraédrico de los átomos de cobalto en el material por la

adsorción de dos moléculas de oxígeno [14], la opción mayoritariamente aceptada es la que explica el cambio de color como una oxidación parcial de los átomos de cobalto de la red, de manera que algunos emiten en el rango del espectro visible correspondiente al azul y otros en el correspondiente al amarillo (Fig.7.7), obteniéndose sólidos de color verde en los que se mantienen algunos de los centros ácidos formados por la incorporación de cobalto en la red [9-11, 13, 15].

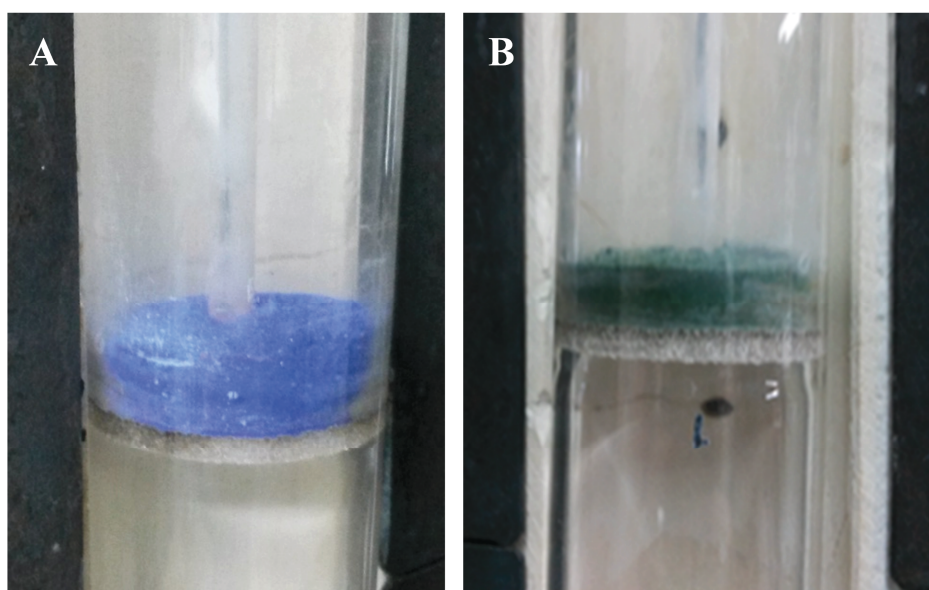


Figura 7.8. Fotografías de una muestra de CoSAPO-35 antes y después de su calcinación (muestra S35-0.3Si-0.1Co).

De nuevo para estudiar de forma más concreta el cambio de color que sufren las muestras se recurre a la espectroscopía de UV-Visible por reflectancia difusa (Fig.7.9). Tal y como se observa en la figura, se produce un cambio en las señales detectadas en el espectro de UV-Visible. La intensidad de las bandas triplete en la región 500-650nm disminuye aunque no llega a desaparecer del todo, dado que se conserva una cierta cantidad de Co^{2+} residual tras la calcinación. La oxidación de los cationes de cobalto divalente durante la calcinación no es completa; la oxidación parcial ha sido demostrada en anteriores estudios [13, 16, 17]. Tras la calcinación aparece además una nueva banda a 370nm atribuible al Co^{3+} en coordinación tetraédrica. Dicha señal se asocia a las transferencias de carga entre el oxígeno y el metal, quedando las transiciones d-d enmascaradas por las del Co^{2+} [14].

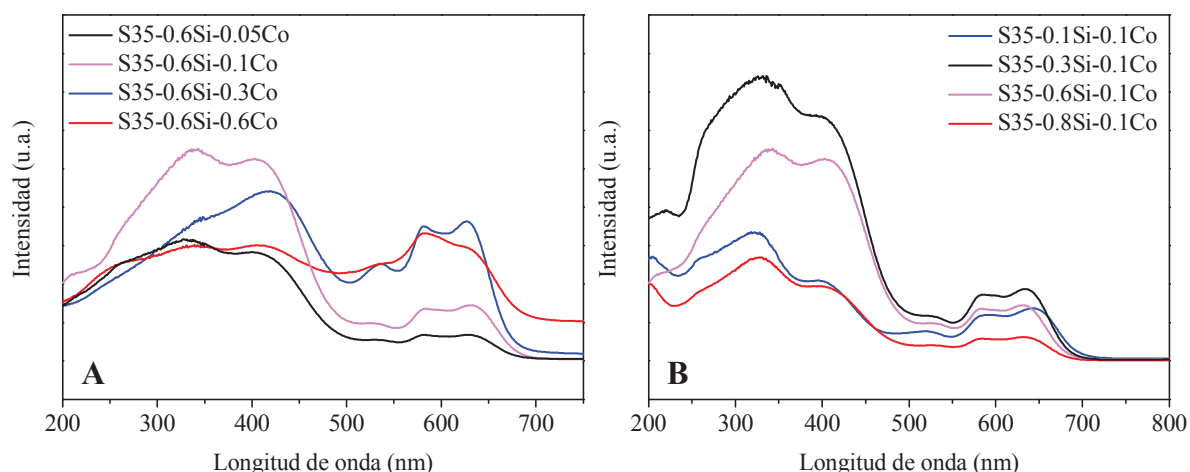


Figura 7.9. Análisis de espectroscopía de UV-Visible por reflectancia difusa de las muestras CoSAPO-35 después de su calcinación.

En la Figura 7.10 se muestran los perfiles de TGA de las muestras de CoSAPO-35 antes y después de su calcinación. La presencia de metales divalentes puede alterar el modo de incorporación del agente director de estructura [3]. Los perfiles de las muestras antes de su calcinación presentan diferencias al compararlos con el material referencia, con composición de silicoaluminofosfato (Fig.7.10). Esto indica que el heteroátomo divalente que previsiblemente se incorpora en las posiciones de aluminio hace que el agente director de estructura tenga un efecto de compensación de carga, liberándose de manera diferente que cuando sólo compensa las cargas causadas por la incorporación de Si en la red AlPO_4 . Al comparar los perfiles de TGA de las muestras correspondientes a la primera serie de síntesis (Fig.7.10-Serie 1), se aprecia que al incorporar cobalto en los materiales, las pérdidas asociadas al agente director de estructura se desplazan a temperaturas más bajas. La temperatura en la cual la pérdida de peso se produce a una mayor velocidad se reduce paulatinamente al incorporar cobalto en el material. En el caso de los materiales de la serie 2, no cambia la cantidad de cobalto en los geles, y las pérdidas en el análisis de TGA aparecen a los mismos valores de temperatura en todos los casos (Fig.7.10-Serie 2).

Gracias a los análisis de termogravimetría de los materiales después de su calcinación (Anexo 7.1), se comprueba que se ha eliminado completamente la materia orgánica retenida en el interior de los canales y cavidades de los CoSAPO-35, y en los termogramas aparece únicamente la pérdida de peso correspondiente al agua fisisorbida, que se desorbe del material a temperaturas menores de 200°C (y que

también se observa en los termogramas de las muestras no calcinadas presentados en la Fig.7.10).

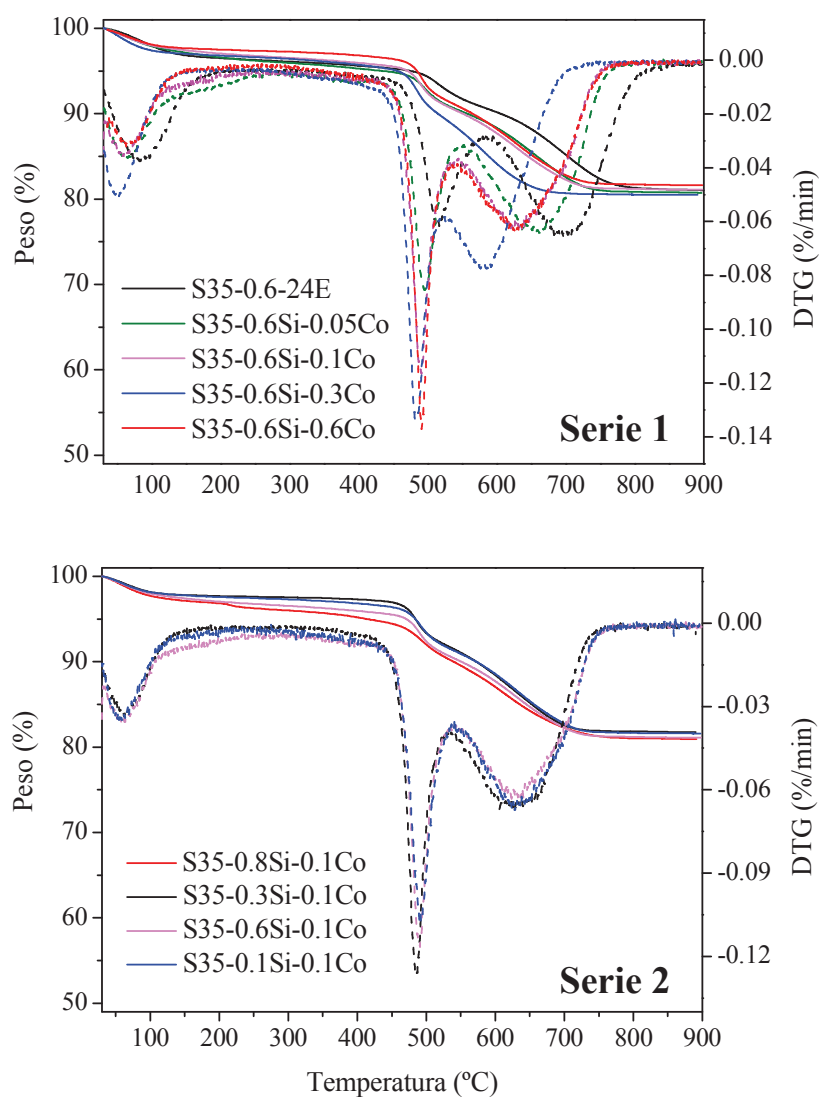


Figura 7.10. Análisis termogravimétricos de las muestras de CoSAPO-35 antes de su calcinación. Se representan con líneas sólidas los perfiles de TGA y con líneas punteadas las derivadas de los mismos.

Para asegurar que el proceso de calcinación no afecta al material poroso, que la estructura no colapsa o se forma una fase densa durante el proceso, se lleva a cabo el análisis de las muestras calcinadas por difracción de rayos X. En la Figura 7.11 se representan los difractogramas de las muestras tras su calcinación. Aunque se produzca una cierta reducción de la cristalinidad y la intensidad de los picos de

difracción se vea disminuida tras el proceso de calcinación, los materiales son en general suficientemente estables térmicamente como para poder llevar a cabo su calcinación correctamente sin perder la estructura cristalina levinita. Aun así, la muestra que contiene una mayor cantidad de cobalto sufre una reducción de intensidad más marcada que el resto. Esto puede deberse a que la variación en la estabilidad térmica depende, además del tipo de metal incorporado, de la cantidad de dicho metal. De ese modo se observa que el aumento de la proporción de cobalto en los geles provoca una reducción de la estabilidad de los materiales a la temperatura.

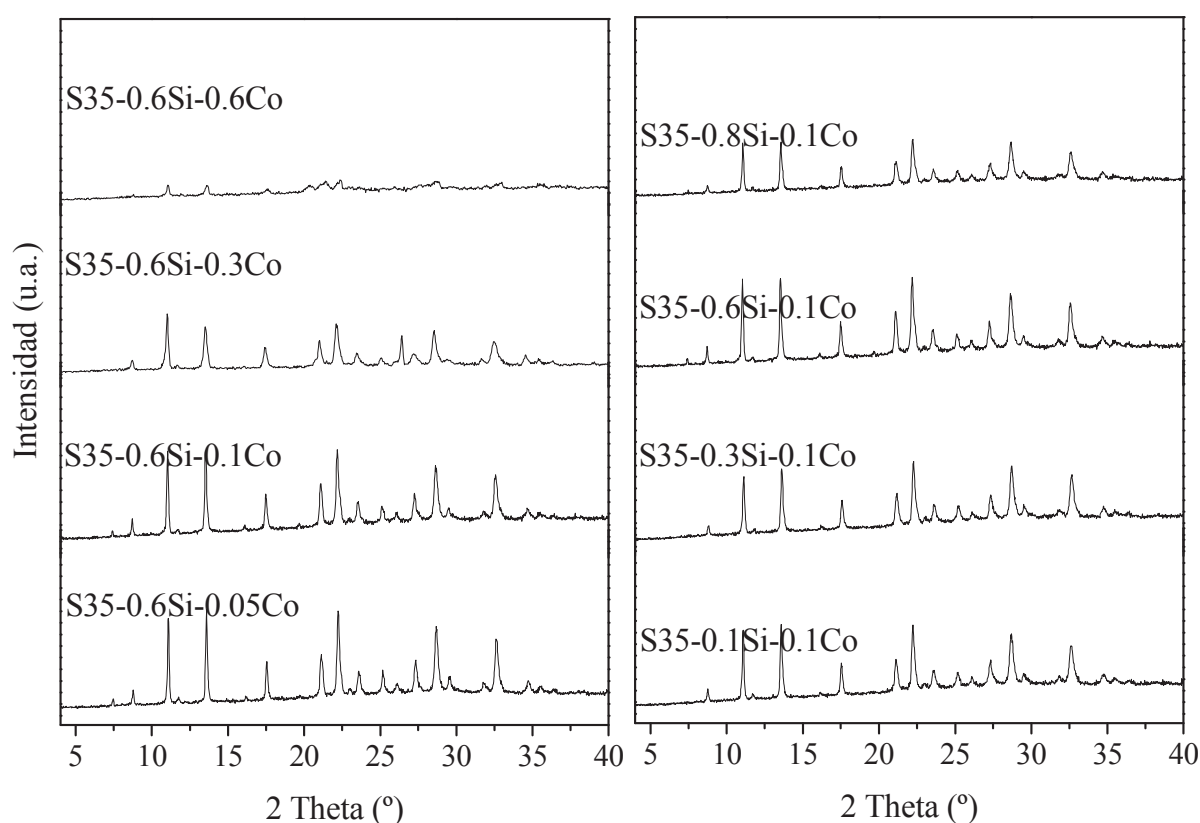


Figura 7.11. Difractogramas de rayos X de las muestras de CoSAPO-35 después de su calcinación.

Una vez comprobado que los CoSAPO-35 calcinados mantienen estructura de tipo LEV, se analizan por adsorción-desorción de nitrógeno para determinar su capacidad de adsorción y sus propiedades texturales. Las isothermas tienen una forma similar a la correspondiente a materiales microporosos [18, 19] (Fig.7.12), pero muestran una cierta similitud con las correspondientes a materiales mesoporosos dado que las

isotermas muestran en general una ligera pendiente acompañada de un ciclo de histéresis a valores de presión relativa medios-altos. Dicha característica de las isotermas puede asociarse con la un cierto carácter meso-macroporoso de las muestras, o la existencia de huecos de dimensiones en ese rango en la superficie maclada de los materiales. Los valores de superficie específica y volumen de poro se calculan a partir de las isotermas y se recogen en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2. Propiedades texturales de las muestras calcinadas.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
S35-0.6-24E	514	20	0.21	0.05
S35-0.6Si-0.05Co	419	19	0.24	0.07
S35-0.6Si-0.1Co	311	29	0.23	0.07
S35-0.6Si-0.3Co	481	27	0.20	0.06
S35-0.6Si-0.6Co	156	21	0.14	0.08
S35-0.8Si-0.1Co	488	28	0.32	0.12
S35-0.3Si-0.1Co	366	10	0.15	?
S35-0.1Si-0.1Co	435	47	0.22	0.05

Teniendo en cuenta las limitaciones de la técnica para materiales microporosos, se observa que en el caso de los materiales preparados variando la cantidad de cobalto (serie 1), al incorporar el heteroátomo se reduce notablemente la superficie específica de los materiales (Fig.7.12.A, Tabla 7.2). Dicha reducción se hace progresivamente más pronunciada a medida que aumenta el contenido de cobalto en el material. En cuanto al volumen de poro, no se observa una correlación con el contenido de cobalto en los materiales. Al analizar las muestras correspondientes a la segunda serie de síntesis, en la que se varía la cantidad de silicio manteniendo una proporción molar de cobalto constante, no se encuentra tampoco correlación entre los valores de superficie específica y volumen de poro de los materiales y su composición.

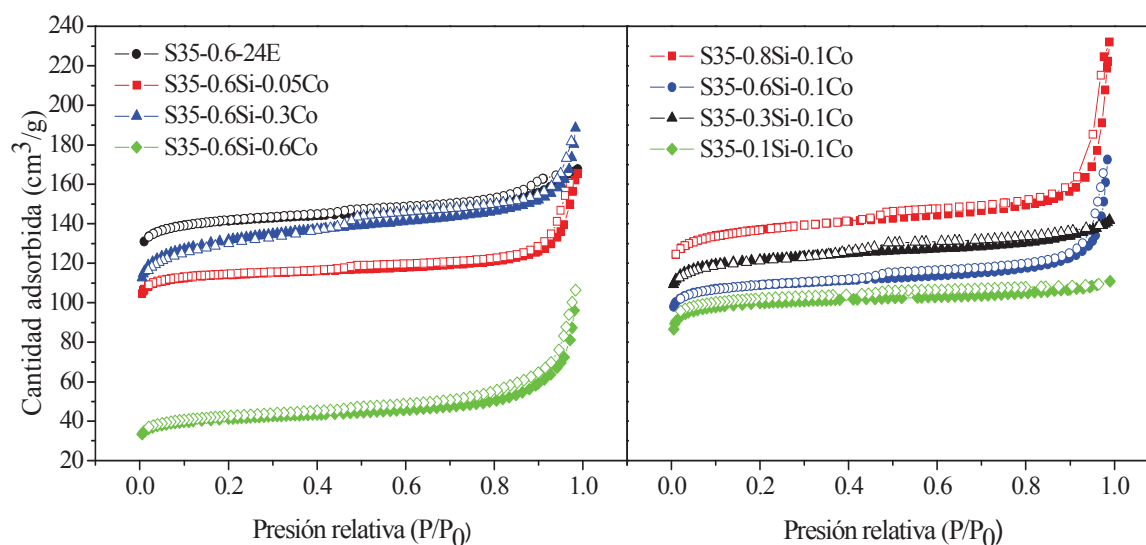


Figura 7.12. Isothermas de fisisorción de nitrógeno de los materiales CoSAPO-35 calcinados.

La composición química de los materiales CoSAPO se analiza, después de su calcinación, por espectroscopía de emisión atómica por acoplamiento inductivo de plasma (ICP-OES). En principio se comentará la evolución de la composición química de los materiales correspondientes a la primera serie de síntesis en la que se varía la cantidad de cobalto manteniendo la de silicio constante. La cantidad de cobalto que se incorpora en los sólidos es mayor al aumentar la proporción de cobalto de los geles. Sin embargo, a medida que se aumenta la cantidad añadida en los geles, la proporción de cobalto sólido/gel es menor, es decir, la incorporación de cobalto se ve dificultada para proporciones molares altas. Al aumentar progresivamente el contenido en cobalto de los sólidos, también lo hace el de fósforo, mientras que se reduce la cantidad de silicio y de aluminio. Esto puede explicarse en términos del tipo de mecanismo de sustitución isomórfica que tenga lugar. Teniendo en cuenta su estado de oxidación, se espera que el cobalto se incorpore en la red por el mecanismo de sustitución SM1 (ocupando una posición de aluminio), mientras que el silicio puede incorporarse aislado ocupando una posición de fósforo o bien por pares sustituyendo a un par Al+P (mecanismos SM2 y SM3 respectivamente). La presencia de cobalto puede alterar el tipo de incorporación de silicio. A la vista de los análisis químicos (Tabla 7.3), se comprueba que la cantidad de aluminio y la de cobalto contenidos en la estructura varían de modo inverso. Es decir, cuantas más posiciones tetraédricas están ocupadas por átomos de cobalto, menos lo están por átomos de aluminio, lo que va en sintonía con el mecanismo de sustitución propuesto (SM1). En el mismo sentido, la cantidad de silicio incorporada a los sólidos se ve ligeramente disminuída a medida que aumenta

la proporción de heteroátomo, mientras que hay más posiciones ocupadas por átomos de fósforo (posiciones en las que es de esperar que se incorporaran átomos de silicio según en mecanismo SM2). Es decir, que el cobalto se incorpore en posiciones de aluminio (SM1), favorece la incorporación de silicio aislado en sitios de fósforo (SM2) en vez de agrupado por combinación de SM2 y SM3.

De manera análoga, en la segunda serie de síntesis (Tabla 7.3) la cantidad de silicio que se incorpora en los sólidos es cercana a la añadida en los geles de síntesis, y la menor proporción de cobalto es la de los sólidos con mayor cantidad de silicio. Así mismo, la proporción molar de fósforo en los materiales es mayor para muestras con pequeñas cantidades de silicio, lo que sugiere una incorporación por mecanismo SM2 de los átomos de silicio. La presencia de cobalto en el material hace que no sea posible llevar a cabo análisis de resonancia magnética nuclear de los sólidos tal y como se ha hecho en los capítulos anteriores.

Tabla 7.3. Composición química de los materiales CoSAPO-35 después de su calcinación, expresada como relación atómica entre los elementos que ocupan posiciones tetraédricas.

Muestra	Co	Si	Al	P	Co/(T) _{Gel}	Si/(T) _{Gel}
S35-0.6-24E	0.00	0.14	0.49	0.37	0.00	0.13
S35-0.6Si-0.05Co	0.02	0.14	0.47	0.37	0.01	0.13
S35-0.6Si-0.1Co	0.04	0.13	0.46	0.37	0.02	0.13
S35-0.6Si-0.3Co	0.05	0.10	0.40	0.45	0.06	0.12
S35-0.6Si-0.6Co	0.07	0.11	0.41	0.41	0.12	0.12
S35-0.8Si-0.1Co	0.02	0.15	0.43	0.40	0.02	0.16
S35-0.3Si-0.1Co	0.04	0.07	0.49	0.40	0.02	0.07
S35-0.1Si-0.1Co	0.03	0.02	0.50	0.45	0.02	0.02

En las muestras preparadas en este capítulo se espera registrar cambios en la actividad catalítica causados por diferencias en las propiedades ácidas resultantes de la distinta incorporación del heteroátomo divalente en la estructura. Para conocer los cambios de acidez que se producen en las muestras al incorporar diferentes proporciones de silicio y cobalto se recurre a los análisis de desorción térmica programada de amoníaco. En los perfiles de TPD puede conocerse el número total de centros ácidos detectados por quimisorción a partir del área bajo la curva de TPD, y la fortaleza de los mismos se estima dependiendo de la temperatura del máximo de

desorción. Los perfiles de NH_3 -TPD de las muestras del capítulo se recogen en la Figura 7.13. Los perfiles de TPD de algunas de las muestras preparadas incorporando tanto silicio como con cobalto tienen un área mayor que la muestra referencia mientras que otras tienen un área menor. La presencia de cobalto como dopante en las muestras de silicoaluminofosfato claramente tiene un efecto en sus propiedades ácidas. Como tendencia general puede observarse que los materiales en los que la proporción Si/Co es mayor tienen un mayor número de centros ácidos y también que dichos centros son más fuertes (Fig.7.13). Es decir, pequeñas proporciones de cobalto favorecen la formación de un mayor número de centros y de centros más fuertes, mientras que un exceso de cobalto hace que existan en el material un menor número de centros. Esto está posiblemente causado porque, tal y como se comprobó en los análisis químicos de los materiales, la incorporación de cobalto restringe de algún modo la de silicio, estando un mayor número de los centros formados originados por los iones Co^{2+} y no por los Si^{4+} . Por otra parte, el hecho de que al calcinar los materiales algunos de los iones Co^{2+} se oxiden formando Co^{3+} que no genera un centro ácido, limita el número de centros formados en total.

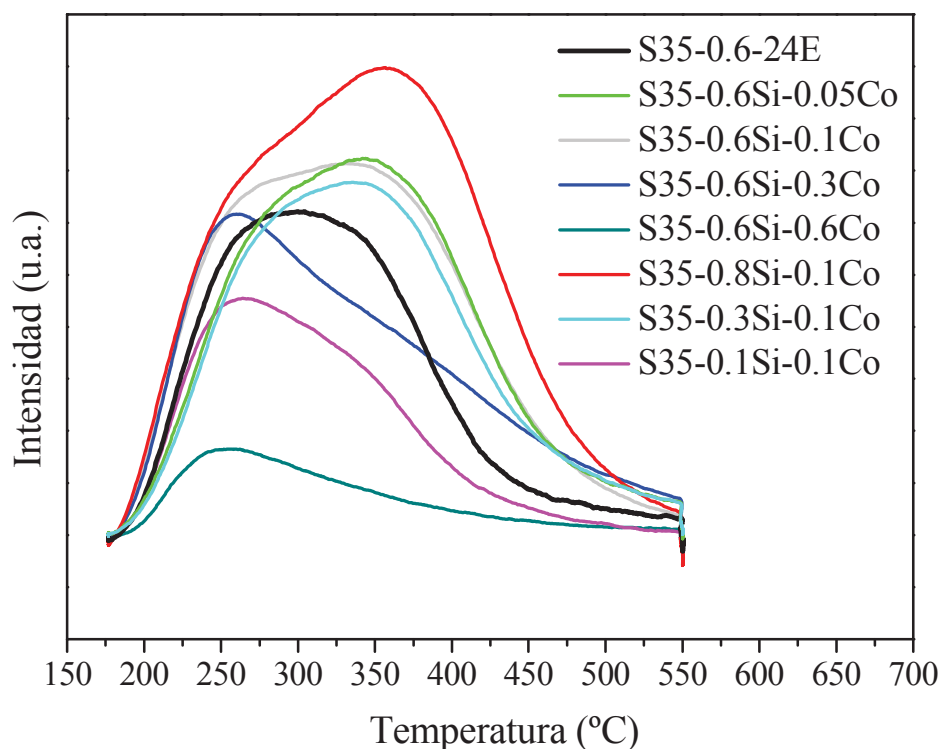


Figura 7.13. Perfiles de NH_3 -TPD de las muestras de CoSAPO-35 del capítulo después de su calcinación.

7.2.3. ENSAYO CATALÍTICO EN LA REACCIÓN MTO

Siguiendo la línea de los capítulos anteriores, se ha estudiado el comportamiento catalítico de los materiales preparados en el proceso MTO. Para ello se ha empleado el reactor de microactividad catalítica descrito en la sección experimental (Capítulo 3, Sección 3.5.1.1). La temperatura de reacción se fijó a 400°C, y la velocidad espacial empleada para los ensayos fue en todos los casos de 1.2h^{-1} . En general se observa que la desactivación es diferente en las muestras dopadas con cobalto en comparación con la muestra referencia.

En la Figura 7.14 se muestran las gráficas de conversión frente a tiempo de reacción de los materiales preparados y caracterizados en el capítulo. En la muestra referencia, después de una corta etapa inicial en la que la conversión es cercana al 100%, la actividad cae bruscamente hasta tasas de conversión cercanas a cero. En el caso de los CoSAPO-35, en general la caída en la tasa de conversión es, en general, más lenta y la pendiente correspondiente en la curva de desactivación, menos pronunciada (Fig.7.14).

En principio se compararán los materiales correspondientes a la primera serie de síntesis en la que, manteniendo constante la proporción de silicio empleada, se varía sistemáticamente el contenido de cobalto (Tabla 7.1). Comparando las gráficas de desactivación de los distintos catalizadores correspondientes a esa serie (Fig.7.14.A) se aprecian diferencias relevantes en su estabilidad en las condiciones de reacción. En primer lugar cabe destacar que la muestra S35-0.6Si-0.6Co es marcadamente menos activa en el proceso que el resto de las muestras de la serie, de manera que no se llegan a alcanzar valores de conversión inicial total. Este resultado puede atribuirse principalmente a la baja acidez que presenta esta muestra, notablemente inferior a la del resto de catalizadores (Fig.7.13). En cuanto al resto de materiales de la primera serie de síntesis, presentan en general un tiempo de vida más largo que el material referencia, es decir, mantienen tasas de conversión más elevadas durante tiempos de reacción más largos. Además, como se ha indicado anteriormente, los materiales CoSAPO-35 muestran una desactivación más lenta: la pendiente de la parte correspondiente a la caída de conversión en sus curvas de desactivación es menos pronunciada (Fig.7.14). La muestra S35-0.3Si-0.1Co tiene un comportamiento diferente al resto, presentando una pronunciada pendiente de desactivación. Los resultados dejan claro que el comportamiento catalítico es resultado de una compleja combinación entre las propiedades texturales, forma y tamaño de los cristales y

concentración y fuerza de los centros ácidos. Todas estas propiedades varían simultáneamente de unos catalizadores a otros, por lo que es difícil atribuir la diferencia de comportamiento observada a una causa concreta. Aun así, se observa claramente que la incorporación de bajas concentraciones de Co(II) en SAPO-35 tiene un efecto de aumento de la estabilidad (disminución de la velocidad de desactivación).

Las tendencias en el comportamiento catalítico de los materiales correspondientes a la segunda serie de síntesis son similares. En este caso, a medida que descende la proporción de silicio en los sólidos (obteniéndose materiales con una proporción molar de silicio y de cobalto más cercanas), la estabilidad de los materiales en el proceso (y su tiempo de vida) disminuye paulatinamente. De esa manera, la muestra S35-0.1Si-0.1Co, presenta una menor actividad que el resto como catalizador en el proceso tal y como puede observarse en la Figura 7.14.B. A pesar de que no alcanza valores de conversión inicial cercanos al 100% como el resto de los materiales, mantiene la misma tendencia en cuanto a la desactivación, con una pendiente en la curva más suave.

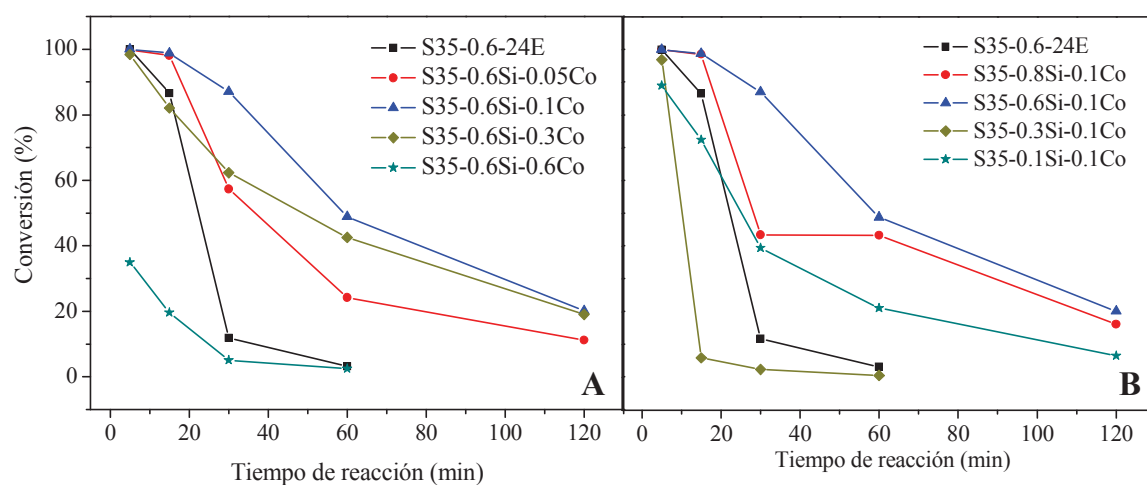


Figura 7.14. Conversión de oxigenados (MeOH y DME) frente al tiempo de reacción. Condiciones experimentales: $T=400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.2\text{h}^{-1}$, 1 gramo de catalizador.

Los cambios de acidez originados por la introducción de átomos de cobalto en algunas de las posiciones T de la red, también tienen un efecto en la selectividad a obtenida en el proceso. La variación de la selectividad a olefinas ligeras con respecto al tiempo de reacción con los distintos catalizadores ensayados se muestra en la Figura 7.15. Los valores de selectividad que se obtienen a tiempos de reacción cortos son

cercanos al 70% en todos los casos (se encuentran entre el 60 y el 80%). La tendencia de la variación de selectividad a olefinas C2-C4 con el tiempo es distinta en los materiales CoSAPO-35 con respecto al SAPO-35 referencia. En general, la selectividad a olefinas con las muestras CoSAPO-35 tiende a aumentar progresivamente a medida que aumenta el tiempo de reacción. En la muestra referencia, por otra parte, lo que se observa es un aumento inicial y una posterior disminución, aunque es necesario tener en cuenta que debido a la rápida pérdida de actividad de las muestras no se puede realizar una comparación fiable entre ellas. La selectividad a olefinas del material S35-0.6Si-0.6Co no se representa debido a las bajas tasas de conversión obtenidas con dicho catalizador, que podrían provocar que la comparación fuera engañosa.

En la Figura 7.16 se plasman las selectividades obtenidas a las distintas olefinas ligeras con los catalizadores ensayados, cuando la conversión es cercana al 100%. A la vista de la marcada diferencia de comportamiento entre la muestra S35-0.3Si-0.1Co y el resto de los materiales, no se incluyen los resultados obtenidos con dicha muestra. En general, las muestras dopadas con cobalto generan, cuando se emplean como catalizadores del proceso, una mayor proporción etileno/propileno. En las muestras con la misma cantidad de cobalto, al aumentar la cantidad de silicio se produce menos etileno y propileno en la reacción, pero aumenta la selectividad a butenos. Por otra parte, en las muestras preparadas con la misma cantidad de silicio en los geles de síntesis, al aumentar el contenido de cobalto se reduce la selectividad a propileno, mientras que la selectividad a etileno y butenos no varía de forma remarcable.

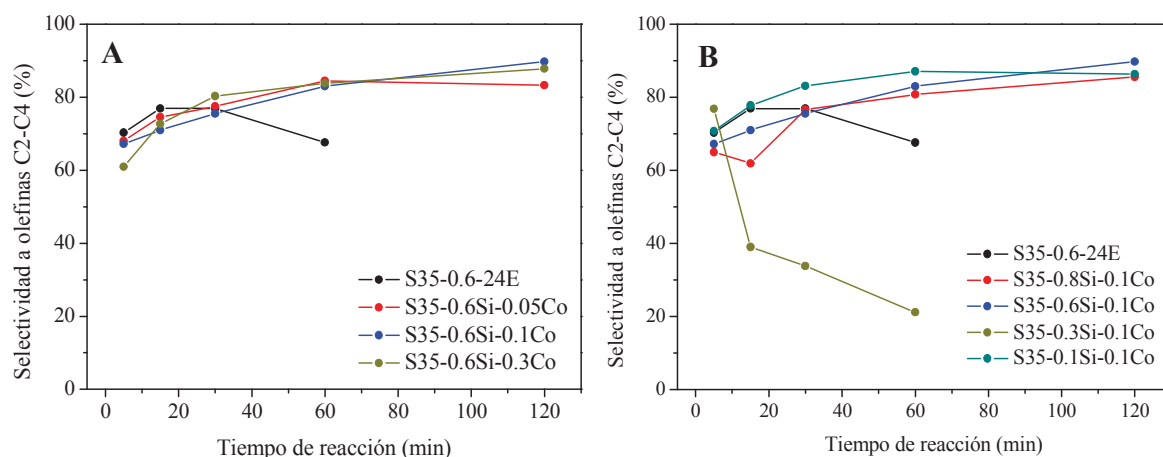


Figura 7.15. Selectividad a olefinas C2-C4 como función del tiempo de reacción. Condiciones experimentales: $T=400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.2\text{h}^{-1}$, 1 gramo de catalizador.

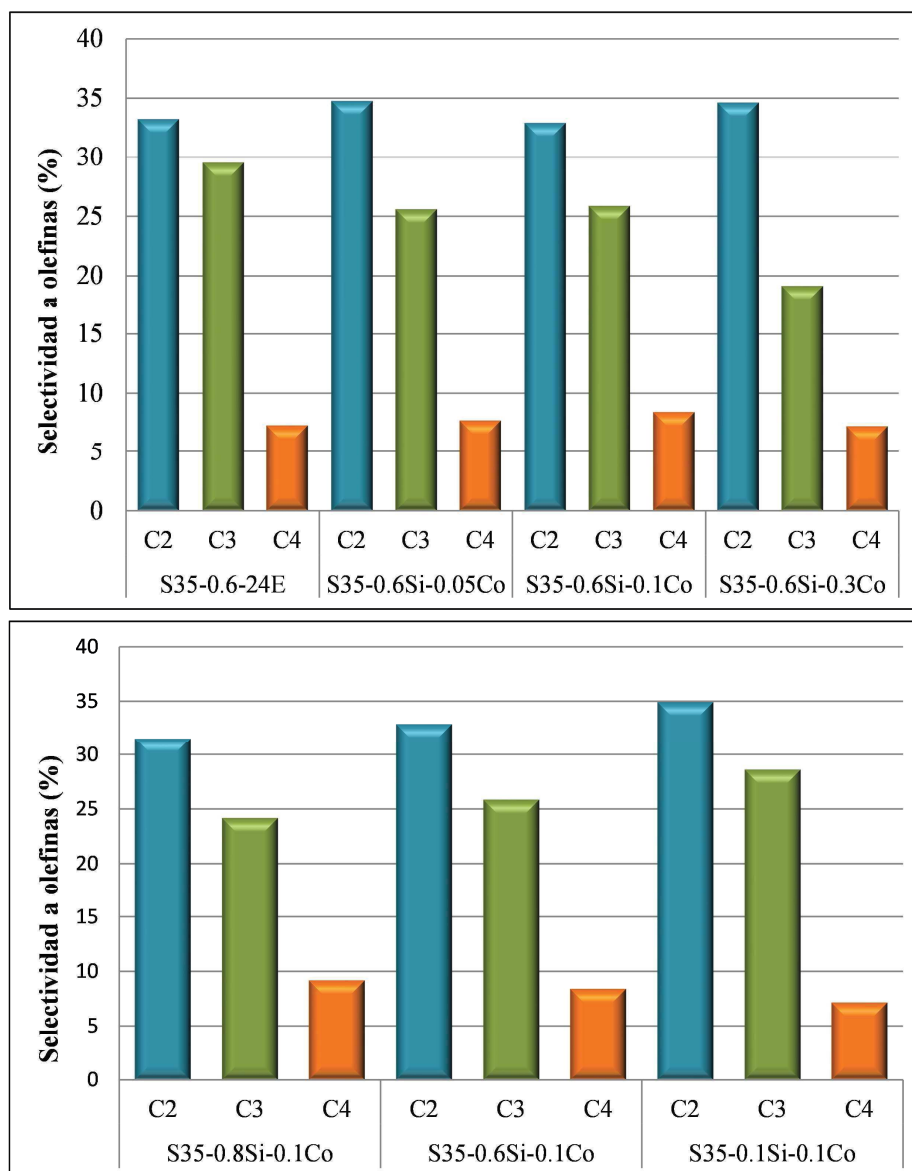


Figura 7.16. Selectividad a etileno, propileno y olefinas C4 tras 5 minutos de reacción. Condiciones experimentales: $T=400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.2\text{h}^{-1}$, 1 gramo de catalizador,.

7.3. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se ha tratado de controlar y modular la acidez de materiales SAPO-35 para modificar su comportamiento como catalizadores en el proceso de transformación de metanol en olefinas ligeras dopando los materiales con cobalto, preparando mezclas de síntesis con distintas proporciones Si/Al y Co/Al.

Se observa una clara influencia de la presencia de dicho metal en las propiedades ácidas de los materiales, variando el número total de centros formados y la fortaleza de los mismos en función de la cantidad total de Si y Co incorporada en los sólidos y

de la proporción Si/Co. La presencia de cobalto en los materiales también provoca cambios en el comportamiento catalítico de las muestras haciendo que se registren pequeñas variaciones en la selectividad a los distintos productos y también que la desactivación de los materiales se vea modificada. El proceso de desactivación de los catalizadores CoSAPO-35 es más lento que en el catalizador de referencia sin cobalto, obteniéndose curvas conversión vs tiempo de reacción con una pendiente menor.

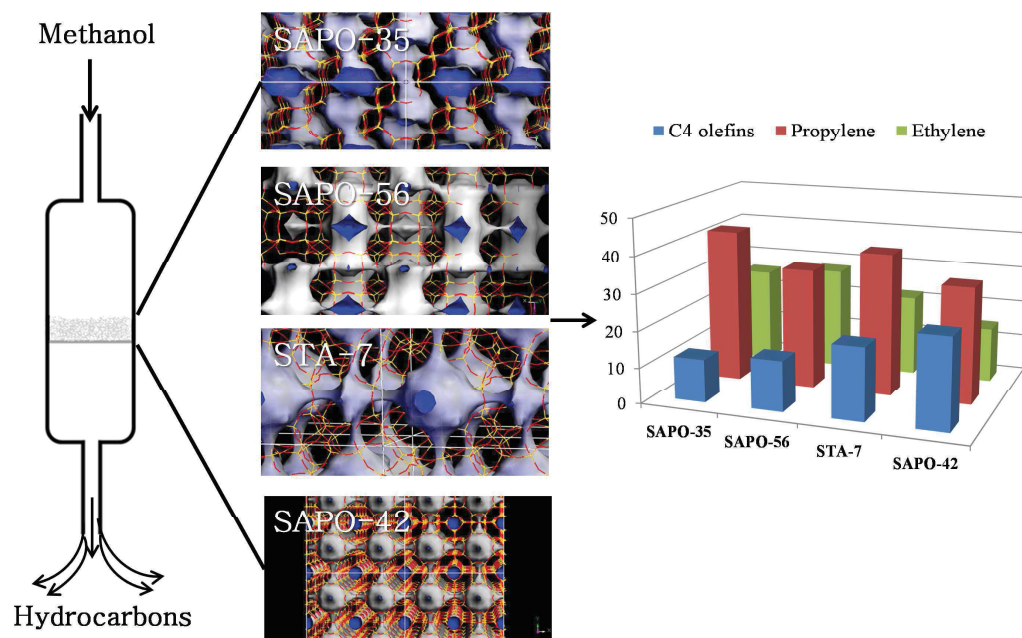
7.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Kang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 160 (2000) 437-444.
- [2] G. Finger, J. Kornatowski, K. Jancke, R. Matschat, W.H. Baur, *Microporous and Mesoporous Materials* 33 (1999) 127-136.
- [3] G. Finger, J. Kornatowski, W. Lutz, D. Heidemann, D. Schultze, *Thermochimica Acta* 409 (2004) 49-54.
- [4] S.H. Jung, J.-H. Lee, J.W. Yoon, J.-S. Hwang, S.-E. Park, J.-S. Chang, *Microporous and Mesoporous Materials* 80 (2005) 147-152.
- [5] J.P. Lourenço, M.F. Ribeiro, C. Borges, J. Rocha, B. Onida, E. Garrone, Z. Gabelica, *Microporous and Mesoporous Materials* 38 (2000) 267-278.
- [6] S.H. Jung, Y.S. Uh, H. Chon, *Applied Catalysis* 62 (1990) 61-72.
- [7] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [8] A.A. Verberckmoes, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Materials* 22 (1998) 165-178.
- [9] L.E. Iton, I. Choi, J.A. Desjardins, V.A. Maroni, *Zeolites* 9 (1989) 535-538.
- [10] C. Montes, M.E. Davis, B. Murray, M. Narayana, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 6425-6430.
- [11] B. Kraushaar-Czarnetzki, W.G.M. Hoogervorst, R.R. Andrea, C.A. Emeis, W.H.J. Stork, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 87 (1991) 891-895.
- [12] U. Lohse, R. Bertram, K. Jancke, I. Kurzawski, B. Parltitz, E. Louffler, E. Schreier, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 (1995) 1163-1172.
- [13] S. Esposito, B. Bonelli, M. Armandi, E. Garrone, G. Saracco, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 10774-10780.
- [14] V. Kurshev, L. Kevan, D.J. Parillo, C. Pereira, G.T. Kokotailo, R.J. Gorte, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10160-10166.
- [15] M. Vishnuvarthan, V. Murugesan, E. Gianotti, L. Bertinetti, S. Coluccia, G. Berlier, *Microporous and Mesoporous Materials* 123 (2009) 91-99.
- [16] B. Bonelli, M. Armandi, S. Hernandez, S. Vankova, E. Celasco, M. Tomatis, G. Saracco, E. Garrone, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 7074-7082.

- [17] S. Thomson, V. Luca, R. Howe, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 615-619.
- [18] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* 57 (1985) 603-619.
- [19] K.K. Matthias Thommes, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.

CAPÍTULO 8

Influencia de las diferencias topológicas de SAPO de poro pequeño en su comportamiento catalítico en el proceso MTO.



CAPÍTULO 8

ÍNDICE:

8.1. INTRODUCCIÓN	256
8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	256
8.2.1. CATALIZADORES SAPO DE PORO PEQUEÑO CON DISTINTAS TOPOLOGÍAS	257
8.2.1.1. <i>Síntesis de los distintos materiales</i>	257
8.2.1.2. <i>Caracterización de los materiales SAPO preparados.....</i>	260
8.2.1.3. <i>Estudio catalítico de los materiales en la reacción MTO</i>	275
8.2.2. INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS SAPO	280
8.2.2.1. <i>Propiedades fisicoquímicas comparadas</i>	281
8.2.2.2. <i>Estabilidad y tiempo de vida de los catalizadores</i>	290
8.2.2.3. <i>Selectividad a productos</i>	294
8.2.2.4. <i>Caracterización de los compuestos orgánicos retenidos en el interior de los catalizadores.</i>	297
8.2.2.5. <i>Comportamiento catalítico en comparación con el SAPO-34.....</i>	313
8.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO.....	315
8.4. BIBLIOGRAFÍA	316

8.1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, una gran parte de las líneas de investigación en el campo del proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras, se han centrado en el estudio del complejo mecanismo de reacción así como del tipo y la velocidad de desactivación de los catalizadores [1-11]. La topología del material que se emplee como catalizador juega un papel importante, dado que tanto la selectividad de forma como la facilidad de difusión, alterarán el complejo mecanismo de la reacción (*hydrocarbon-pool mechanism*), causando notorias diferencias en el comportamiento catalítico [9, 11-18]. De este modo, se plantea como objetivo del capítulo el estudio de la influencia de las diferencias estructurales de cuatro materiales SAPO de poro pequeño de distinta topología (SAPO-35 (LEV), SAPO-56 (AFX), STA-7 (SAV) y SAPO-42 (LTA)) en su comportamiento como catalizadores de la reacción MTO. De ese modo, y dado que las propiedades fisicoquímicas de los materiales modulan sus cualidades como catalizadores, se llevará a cabo un pequeño barrido de las condiciones de síntesis para estudiar el papel de las propiedades fisicoquímicas en cada caso en su comportamiento como catalizadores.

Finalmente, para comprender la relación entre la estructura cristalina y el comportamiento catalítico se han seleccionado de entre los materiales preparados aquellos con propiedades fisicoquímicas similares, de manera que se ha podido estudiar de manera aislada la influencia de la topología en la selectividad y en los tiempos de vida de los catalizadores. El estudio sobre la influencia de la topología en el comportamiento catalítico se llevó a cabo durante dos estancias en la Universidad de Oslo, e incluye varios tipos de experimentos. Por una parte fue necesario el ensayo de los catalizadores a distintos tiempos de contacto, de manera que fuera posible elucidar el mecanismo y la cinética de la desactivación. Además, se analizaron simultáneamente los productos de reacción y los productos retenidos en el interior de los materiales. Así, ha sido posible establecer una relación entre la forma y las dimensiones de los canales y cavidades de los materiales y su comportamiento catalítico en el proceso.

8.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para alcanzar el objetivo del capítulo, que es el estudio comparativo del comportamiento catalítico de materiales con distintas topologías, es necesario en primer lugar disponer de los materiales SAPO como fases cristalográficamente puras.

En un primer paso se lleva a cabo un barrido de condiciones de síntesis de manera que se conozcan los materiales un poco más en profundidad y se pueda controlar su acidez, tamaño cristalino y propiedades texturales. Para ello se sintetizaron los materiales modificando la composición molar de los geles así como las condiciones experimentales (tiempo, temperatura, agitación y tipo de calefacción). Dichos materiales se ensayaron como catalizadores del proceso MTO empleando el equipo *Microactivity Reference* tal y como se describe en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.5.1.1). Posteriormente se hace un estudio comparativo de su comportamiento como catalizadores del proceso MTO.

8.2.1. CATALIZADORES SAPO DE PORO PEQUEÑO CON DISTINTAS TOPOLOGÍAS

8.2.1.1. Síntesis de los distintos materiales

Las condiciones de síntesis así como las variaciones de las mismas adoptadas en cada caso se seleccionan dependiendo del tipo de material. El procedimiento a seguir para la preparación de cada uno de los materiales se detalla en la sección experimental (Capítulo 3, Sección 3.2.2). En este apartado se sintetizan materiales de tipo SAPO-56, STA-7 Y SAPO-42, seleccionándose para la posterior comparación una de las muestras de SAPO-35 obtenida en los capítulos anteriores. Concretamente, se empleará para la comparación la muestra que ha sido empleada como referencia durante toda la tesis: S35-0.6-24E (Capítulo 4).

- **SAPO-56:**

Concretamente, el SAPO-56 se preparó por síntesis hidrotermal a 200°C durante 96 horas en un horno convencional. Se utiliza N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina (TMHD) para dirigir la estructura del zeotipo. El pH necesario para la cristalización del material como fase **AFX** pura es relativamente alto: 9.8, y no varía demasiado durante el proceso de síntesis, siendo el pH del sobrenadante después de la cristalización 10.0. El rendimiento a sólido es del 18% con respecto al peso total del gel. No ha sido posible variar las condiciones de síntesis del SAPO-56, ya que sólo es posible obtenerlo como fase cristalográficamente pura en un estrecho margen de condiciones de síntesis, obteniéndose en otros casos mezclado con otras fases,

principalmente con SAPO-17 (ERI) [19, 20]. La composición molar del gel de síntesis que se ha empleado en este caso ha sido únicamente: $0.8Al_2O_3$: $1P_2O_5$: $0.6SiO_2$: $2TMHD$: $40H_2O$; y las condiciones de síntesis del SAPO-56 se recogen en la Tabla 8.1.

- **STA-7:**

La cristalización del STA-7 se lleva a cabo a 190°C durante 48 horas, utilizando una mezcla de agentes directores de estructura: 1,4,8,11-tetraazaciclotetradecano (cyclam) e hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH). El pH de los geles de síntesis está siempre entre 4 y 5, y se obtienen en torno a 14 gramos de material sólido por cada 100 gramos de gel. En el caso del STA-7, se lleva a cabo una variación de la cantidad de silicio que se añade en el gel (Tabla 8.1), de manera que pueda analizarse la influencia de la incorporación de silicio en el sólido en sus propiedades y su comportamiento como catalizador. La composición molar de los geles de síntesis en este caso es: $1Al_2O_3$: $0.75P_2O_5$: $XSiO_2$: $0.25TEAOH$: $0.125Cyclam$: $55H_2O$. La cantidad de silicio en cada caso (X) y las condiciones experimentales de síntesis se detallan en la Tabla 8.1 para cada una de las muestras.

- **SAPO-42:**

Finalmente, el SAPO-42 se preparó en el Grupo de Tamices Moleculares por síntesis hidrotermal a 150°C durante 168 horas. De modo similar que en el caso del STA-7, se emplea una mezcla de agentes directores de estructura para la obtención de SAPO-42 como fase **LTA** pura. En este caso se emplean hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y dietanolamina (DEA). Después de un barrido inicial de condiciones que se llevó a cabo para determinar cuáles son las más apropiadas para la obtención de materiales de tipo SAPO-42 con una cristalinidad mayor, se selecciona la estufa con rotación para la obtención del material y la metodología de síntesis que se describe en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.2.2). Así mismo, se seleccionó un tiempo de 168 horas como óptimo para la obtención de SAPO-42 en la estufa con un mayor grado de cristalinidad. Por otra parte, con la intención de reducir el tamaño cristalino de los materiales también se empleó el horno de microondas como método de calefacción, seleccionándose en este caso como tiempo mínimo de síntesis para obtener un material cristalino 24 horas. Además, se llevó a cabo una variación

sistemática de la cantidad de silicio tanto en los materiales preparados en la estufa como en los preparados en el microondas (Tabla 8.1). El pH de los geles de síntesis está en torno a 6-7, siendo ligeramente superior en el líquido sobrenadante después de la cristalización. La composición seleccionada para la preparación de los geles es: $1Al_2O_3$: $1P_2O_5$: $XSiO_2$: $0.066TMAOH$: $1.74\ DE A$: $0.34HF$: $92H_2O$. La proporción molar de silicio (X) empleada en la preparación de cada muestra se indica en la Tabla 8.1. Tal y como se muestra en la tabla, la cristalización de SAPO-42 se favorece para bajas proporciones molares de silicio.

Tabla 8.1. Condiciones de síntesis de los distintos materiales.

Muestra	X	Calefacción	T (°C)	t (h)	Fase
SAPO-56	0.60	Estático	200	96	AFX
STA-7-0.25	0.25	Estático	190	48	SAV
STA-7-0.4	0.40	Estático	190	48	SAV
STA-7-0.6	0.60	Estático	190	48	SAV
STA-7-0.8	0.80	Estático	190	48	SAV
SAPO-42-0.34A	0.34	Agitacion	150	168	LTA
SAPO-42-0.6A	0.60	Agitacion	150	168	LTA
SAPO-42-0.8A	0.80	Agitacion	150	168	LTA*
SAPO-42-0.34MW	0.34	Microondas	150	24	LTA
SAPO-42-0.6MW	0.60	Microondas	150	24	LTA
SAPO-42-0.8MW	0.80	Microondas	150	24	Amorfo

X representa el contenido de Si en el gel de síntesis, de acuerdo a las relaciones molares que se indican más arriba en el texto.

** Muestra con reflexiones en el patrón de rayos X no coincidentes con el patrón de **LTA**.*

Una vez preparados, todos los materiales se calcinaron de acuerdo con el método propuesto en la parte experimental para cada uno de los casos (Capítulo 3, Sección 3.3). Mediante análisis termogravimétricos (Anexo 8.1), se ha verificado en todos los casos la incorporación del agente director de estructura en cada caso. Además, tras el proceso de calcinación se analizan las muestras por análisis termogravimétrico comprobándose que en todos los casos el agente director de estructura se ha eliminado completamente.

8.2.1.2. Caracterización de los materiales SAPO preparados

Con intención de conocer cómo afectan las variaciones llevadas a cabo en la síntesis a las propiedades fisicoquímicas de los materiales, éstas se estudian recurriendo a las técnicas de caracterización empleadas a lo largo de la tesis. Las muestras correspondientes a cada estructura se analizan de manera independiente.

- **SAPO-56:**

En el caso del SAPO-56 sólo se dispone de una muestra, ya que no ha sido posible la obtención de dicho material variando las condiciones de síntesis. En primer lugar, se recurre a la difracción de rayos X para comprobar que se obtiene la fase cristalina deseada (**AFX**) (Fig.8.1). Después de la calcinación de los materiales se mantienen los picos de difracción a los ángulos 2θ correspondientes a la fase **AFX**, pero se produce una marcada pérdida de intensidad de los picos de difracción, lo que parece indicar una pérdida de cristalinidad del material. Las grandes cavidades aft presentes en los materiales SAPO-56 suponen un importante volumen vacío en el material calcinado, lo que representa una situación de inestabilidad que puede resultar en una pérdida de cristalinidad del material tan importante como la que, aparentemente, se registra (Fig.8.1).

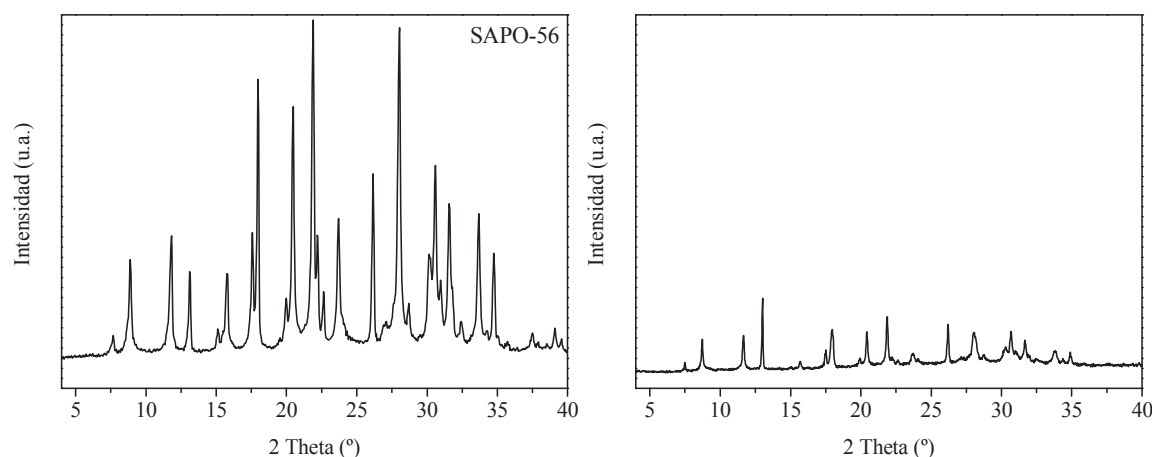


Figura 8.1. Difractogramas de rayos X de las muestras SAPO-56 antes de su calcinación (izquierda) y después (derecha).

Para estudiar la forma y el tamaño de los cristales obtenidos se recurre a la microscopía electrónica de barrido (SEM). A partir de las imágenes de microscopía se observa que, en las condiciones probadas, se obtiene SAPO-56 con cristales en forma de placas hexagonales de alrededor de 30 μm de largo y de unos 5 μm de espesor. Aunque tengan forma de placa y el espesor sea mucho menor, el tamaño de cristal de los materiales es comparable al de la muestra de SAPO-35 que se ha empleado como material referencia a lo largo de toda la tesis (S35-0.6-24E, Capítulo 4). La distribución de tamaño cristalino en el material SAPO-56 es bastante estrecha, tal y como se observa en la micrografía tomada con menos aumentos (Fig.8.2). Además, los cristales también son homogéneos en cuanto a morfología.

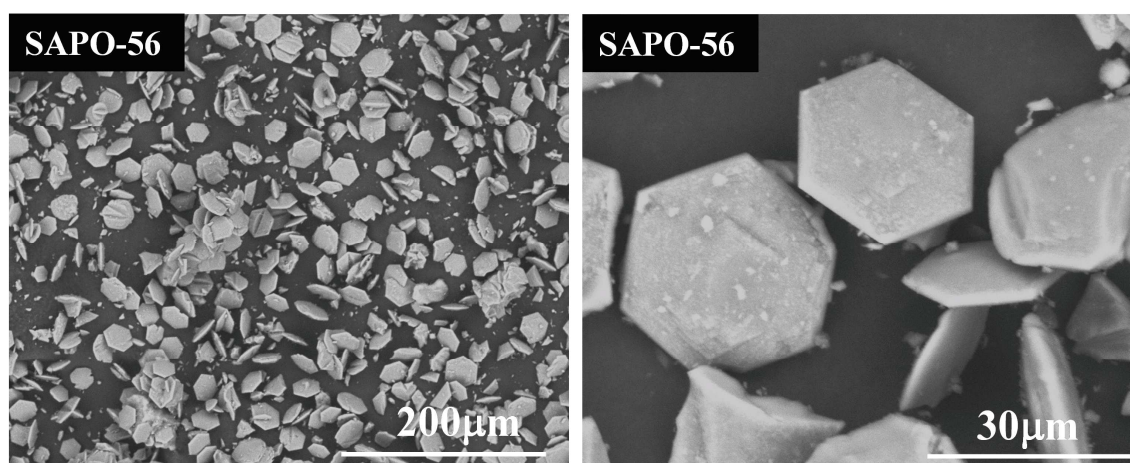


Figura 8.2. Micrografías SEM a distintos aumentos de la muestra de SAPO-56 antes de su calcinación.

Para conocer sus propiedades texturales, la muestra calcinada de SAPO-56 se estudia por fisisorción de nitrógeno. El material presenta una isoterma típicamente correspondiente a materiales microporosos (tipo I según la IUPAC [21]) (Fig.8.3). Contrariamente a lo observado en otros casos, no se aprecia ningún pequeño ciclo de histéresis ni aumento de la pendiente de la isoterma a valores intermedios de presión relativa, lo que parece indicar la ausencia de meso y macroporosidad intra e intercrystalina en esta muestra. A partir de la isoterma se calculan los valores de superficie específica y volumen de poro del material, obteniéndose unos valores que confirman el carácter puramente microporoso del SAPO (Tabla 8.2).

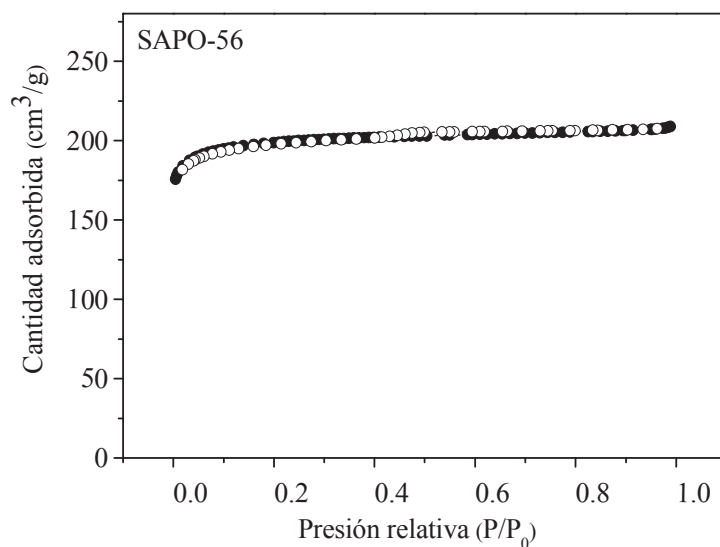


Figura 8.3. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del material SAPO-56.

Para el estudio de las propiedades ácidas de los materiales es necesario primero conocer su composición y el tipo de entornos químicos de silicio que se han formado en él. En primer lugar se cuantifica el contenido de silicio, aluminio y fósforo por análisis químico elemental (ICP-OES), observándose que la proporción molar de silicio incorporada en el sólido es cercana a la de los geles de síntesis (Tabla 8.2). El tipo de incorporación de silicio se estudia por espectroscopía ^{29}Si CP/MAS RMN. En el espectro aparece una única banda con una contribución principal al desplazamiento químico correspondiente a entornos de silicio aislado; es decir, aunque hay alguna contribución de otros entornos, los átomos de silicio se incorporan en el material principalmente en posiciones de fósforo (mecanismo SM2) (Fig.8.4.A). El hecho de que la incorporación de silicio tenga lugar principalmente por mecanismo SM2, resulta lógico al comprobar cómo se aloja la molécula de TMHD en el interior de las cajas del SAPO-56, quedando cada uno de los grupos de amonio cuaternario en cada extremo de la cavidad aft (Fig.8.4.B). De ese modo, la opción más favorable es la incorporación aislada de los átomos de silicio en el material.

Para conocer la cantidad de centros formados y la fortaleza ácida de los mismos en los materiales calcinados se ha empleado la desorción térmica programada de amoníaco. En este caso se observa una señal de NH_3 -TPD con dos hombros a distintas temperaturas (Fig.8.5). La cantidad total de amoníaco adsorbida es relativamente elevada en comparación con los resultados obtenidos con los otros materiales SAPO del capítulo que se discutirán más adelante (Tabla 8.2), lo que tiene sentido considerando que una gran parte de los átomos de silicio que se incorporan lo hacen

de manera aislada, formándose casi un centro ácido por cada átomo de silicio en el material. Dado que sólo se dispone de una muestra de SAPO-56 no pueden llevarse a cabo estudios comparativos.

Tabla 8.2. Propiedades del SAPO-56

S BET (m²/g)	691
S ext (m²/g)	23
V micro (cm³/g)	0.29
V ext (cm³/g)	0.05
Si/(Si+Al+P)_{gel}	0.14
Si/(Si+Al+P)_{sol}	0.15
NH₃ desorbido (mmol/g)	0.8

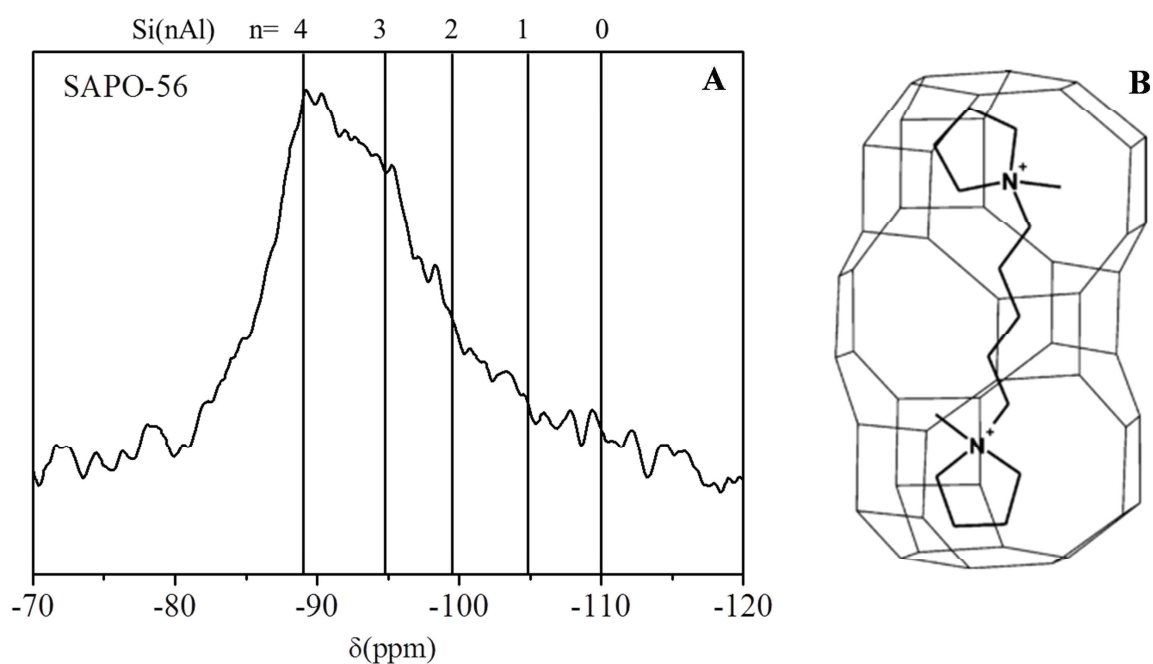


Figura 8.4. A: Espectro de ²⁹Si CP/MAS RMN del SAPO-56 calcinado. **B:** Molécula de agente director de estructura alojada en el interior de una de las cavidades del SAPO-56. Imagen tomada de: [20].

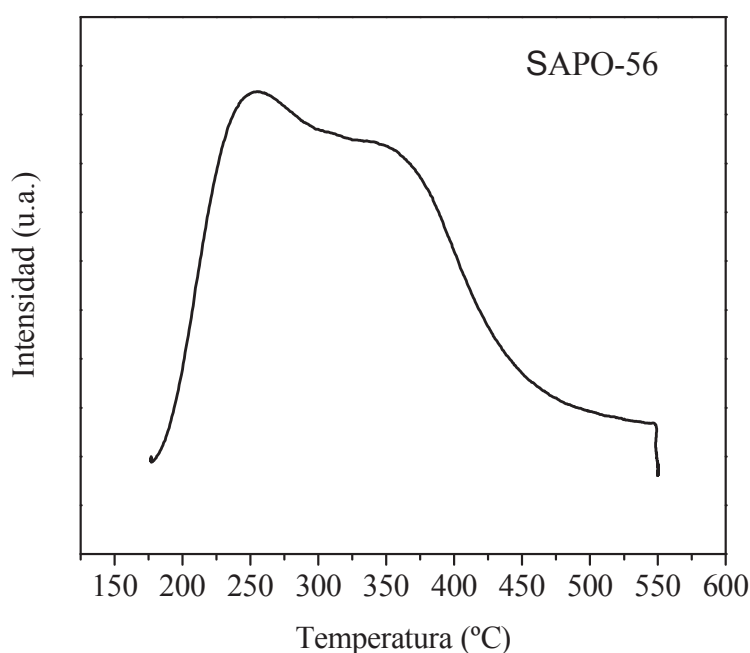


Figura 8.5. Perfil de NH₃-TPD de la muestra calcinada

- **STA-7:**

Siguiendo el procedimiento inicial propuesto por M. Castro y col. [22], se han preparado tres muestras diferentes del silicoaluminofosfato STA-7 variando el contenido de silicio de los geles tal y como se indica en la Tabla 8.1. Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos antes de su calcinación se muestran en la Figura 8.6.A. Todos los difractogramas presentan reflexiones intensas a los ángulos característicos de los materiales con estructura **SAV**, y no se detectan reflexiones correspondientes a otras fases cristalinas [23]. Tras el proceso de calcinación, los materiales mantienen su estructura cristalina, aunque se observa una reducción de la intensidad de los picos de difracción, lo que, tal y como se ha indicado en casos anteriores, puede ser asociable a una pérdida de cristalinidad del material durante el proceso de calcinación. Dicha reducción de la cristalinidad es más acusada en las muestras preparadas con una mayor proporción de silicio en los geles de síntesis, sucediendo que el material preparado con una menor proporción molar de silicio en el gel apenas pierde cristalinidad. La cristalinidad relativa de las muestras antes de su calcinación no sigue una tendencia con el contenido de silicio de los geles (Fig.8.6.B).

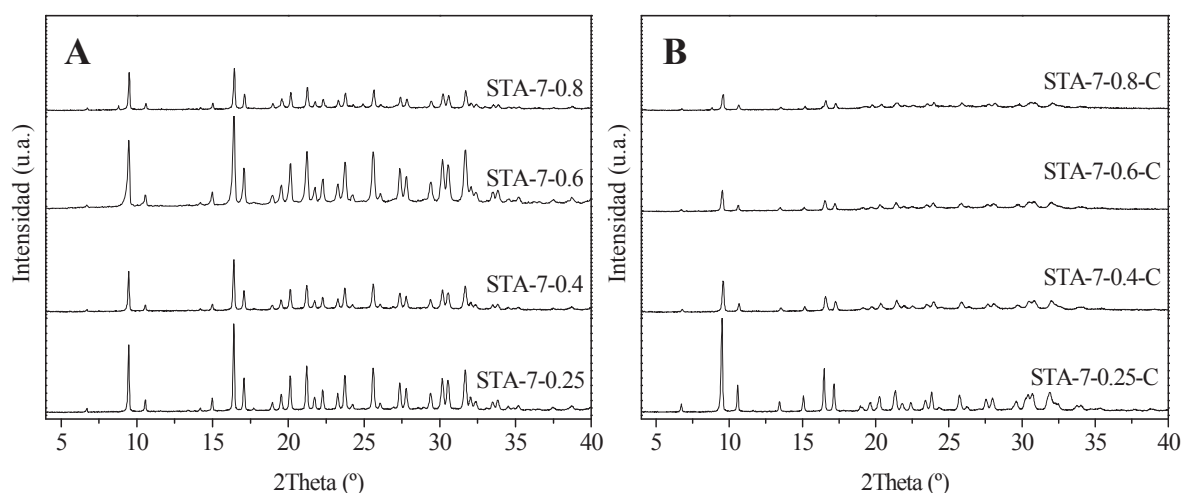


Figura 8.6. A: Patrones de difracción de rayos X de las muestras de STA-7 originales
B: Difractogramas de las muestras de STA-7 calcinadas. Los patrones de todas las muestras se representan en la misma escala de intensidad.

La morfología y el tamaño cristalino de los materiales STA-7 preparados variando la cantidad de silicio se estudian antes de su calcinación por microscopía electrónica de barrido. Los cristales son en todos los casos de morfología cúbica, presentando en general aristas redondeadas (Fig.8.7). El tamaño de los cristales está en general entre 20 y 30 μm , observándose en el rango de proporción molar de silicio 0.4-0.8 una distribución estrecha de tamaños de cristal y un aumento en el tamaño a medida que se incrementa la proporción de silicio en los geles. Por otra parte, la muestra STA-7-0.25 presenta una distribución bimodal de tamaños cristalinos, estando formada por una fracción de cristales de menos de 10 μm y otra de cristales de tamaño cercano al del resto de los materiales preparados. Así mismo, en esta muestra, que es en la que se encuentran los cristales cúbicos más regulares, se detectan agregados de los cristales de menor tamaño (Fig.8.7).

Como en los casos precedentes, para conocer las propiedades texturales de los materiales calcinados, se realizaron análisis de fisisorción de nitrógeno -196°C. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se muestran en la Figura 8.8. Las muestras presentan isothermas similares a la denominada de tipo I según la clasificación de la IUPAC [21], aunque presentan cierta pendiente a presiones relativas medias y ciclos de histéresis a valores de presión relativa altos, lo que es indicativo de que tienen un cierto carácter mesoporoso o que presentan espacios interparticulares en las dimensiones de los meso-macroporos (Fig.8.8). A medida que

se aumenta la cantidad de silicio de los geles de síntesis, mayor es la contribución no microporosa a las isothermas.

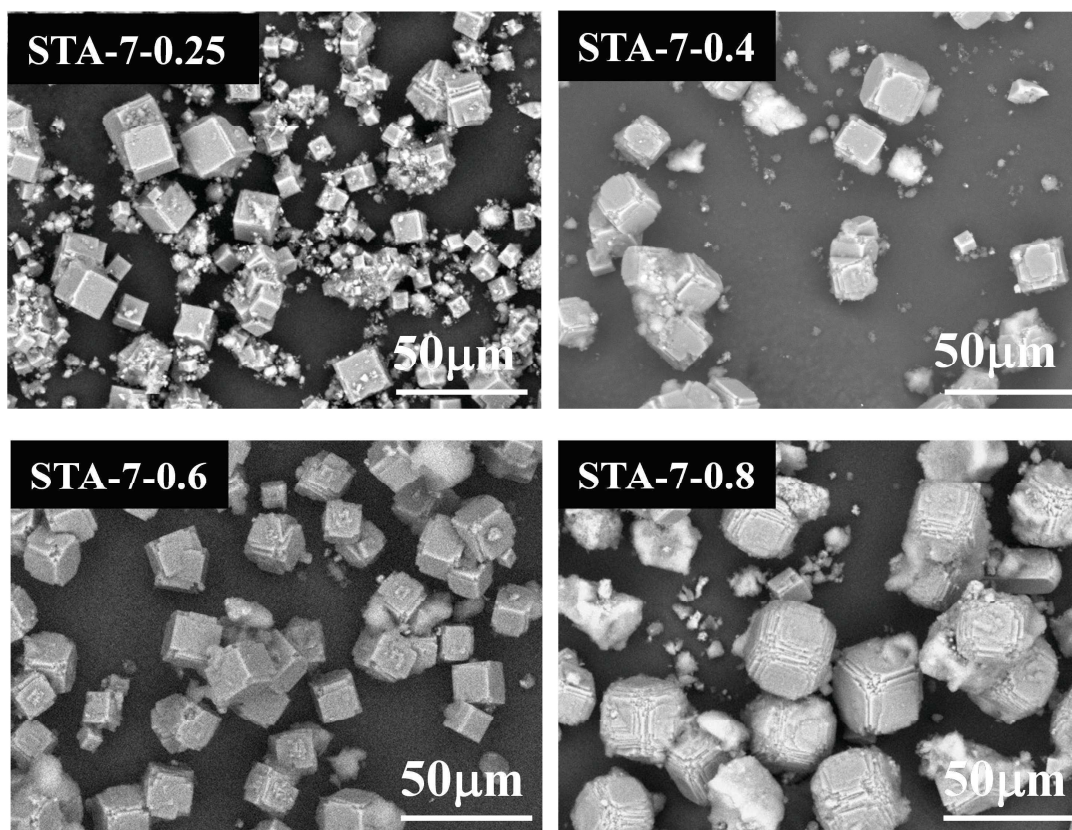


Figura 8.7. Micrografías SEM de los materiales STA-7

A partir de las isothermas de fisisorción de nitrógeno es posible calcular los valores de superficie específica y volumen de poro de los materiales. Dichos valores calculados se recogen en la Tabla 8.3 y están en consonancia con las observaciones iniciales a partir de la forma de las isothermas. Así, los materiales presentan una menor superficie microporosa y una mayor superficie externa a medida que aumenta la proporción de silicio en los geles (Tabla 8.3). Del mismo modo, el volumen no microporoso de las muestras aumenta a medida que aumenta su contenido en silicio. Así, podría concluirse que una mayor proporción de silicio en materiales silicoaluminofosfato de tipo STA-7 puede provocar en las condiciones de síntesis empleadas, la generación de un cierto carácter mesoporoso o macroporoso en los materiales.

Tabla 8.3. Propiedades texturales de los materiales STA-7 calcinados. Los valores se calculan a partir de las isotermas presentadas en la Figura 8.8.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S _{BET}	S _{ext}	V _{micro}	V _{ext}
STA-7-0.25	650	24	0.27	0.04
STA-7-0.4	587	29	0.24	0.08
STA-7-0.6	401	36	0.29	0.14
STA-7-0.8	372	57	0.13	0.21

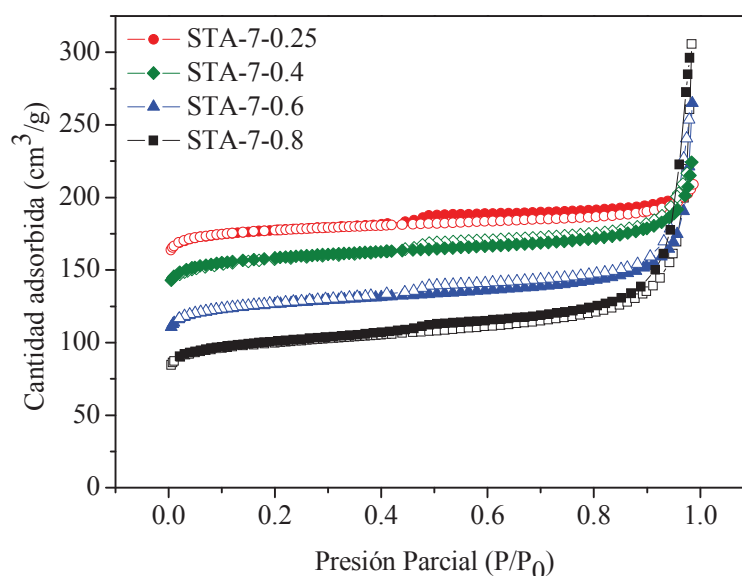


Figura 8.8. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales STA-7 calcinados preparados con distintas cantidades de silicio en los geles.

La composición química de los materiales se estudia por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). Como era de esperar, al aumentar la proporción molar de silicio en los geles de síntesis, aumenta la cantidad de dicho elemento que se incorpora a la red cristalina de manera que en todos los casos se obtienen sólidos con proporciones molares de silicio cercanas a las de los geles (Tabla 8.4). Como se ha discutido anteriormente, la cantidad y fortaleza de los centros ácidos formados además de ser dependiente del contenido de silicio de las muestras, también lo será, y en gran medida, del tipo de incorporación de silicio a la red AlPO_4 . El tipo de entornos de silicio formados en el material definirá sus propiedades ácidas. Los entornos de silicio en los materiales STA-7 se estudian por ^{29}Si CP/MAS RMN. En los espectros de resonancia de las muestras se registra una banda ancha en la que puede distinguirse la contribución de señales a distintos valores de desplazamiento químico (Fig.8.9). En el

espectro del material STA-7-0.25, que es el que posee una menor proporción molar de silicio, aparece una señal de resonancia principal centrada a un desplazamiento químico cercano a -89 ppm, correspondiente a entornos de silicio aislado, es decir, los átomos de silicio se incorporan a la red en posiciones de fósforo por mecanismo de tipo SM2, formándose entornos Si(4Al). A medida que aumenta la proporción molar de silicio en los sólidos, progresivamente se va detectando una mayor contribución de otros entornos de silicio en los materiales además del silicio aislado. Tanto en la muestra STA-7-0.4 como en la muestra STA-7-0.6, se registra una señal principal a -89 ppm y una contribución importante de otros entornos: principalmente Si(3Al) y Si(2Al). Finalmente, la muestra STA-7-0.8, que tiene la mayor proporción molar de silicio, no presenta la señal correspondiente a entornos de tipo (Si4Al) como señal principal, sino que hay una coexistencia de los distintos entornos (Fig.8.9). De esta manera, al aumentar el contenido de silicio en los materiales se observa una mayor proporción de entornos distintos de Si(4Al), que indican la formación de islas de silicio, generándose menos de un centro ácido por cada átomo de silicio incorporado. En principio, dicha variación de la acidez podría jugar un papel importante en el comportamiento de los silicoaluminofosfatos como catalizadores. A la hora de interpretar los análisis de NH₃-TPD de las muestras (Fig.8.10), es necesario tener en cuenta que tanto la cantidad de silicio como el tipo de entornos formados influye en la cantidad de centros ácidos que se originan en el material. Se comprueba que los materiales preparados con menor proporción de silicio son los que tienen un mayor número de centros ácidos, siendo el área ligeramente menor en las muestras con contenidos de silicio intermedio. El material preparado con la proporción molar de silicio más alta, muestra un perfil diferente, quedando el máximo a temperaturas mayores, lo que implica que se forman centros relativamente más fuertes. Dicha observación está en consonancia con la existencia de un mayor número de centros en bordes de isla según los análisis de resonancia magnética nuclear.

Tabla 8.4. Composición química de los materiales STA-7 medida después de su calcinación.

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
STA-7-0.25	Si _{0.12} Al _{0.50} P _{0.38} O ₂	0.13	0.12	0.9
STA-7-0.4	Si _{0.16} Al _{0.47} P _{0.37} O ₂	0.19	0.16	0.9
STA-7-0.6	Si _{0.26} Al _{0.43} P _{0.31} O ₂	0.26	0.26	1.0
STA-7-0.8	Si _{0.30} Al _{0.42} P _{0.28} O ₂	0.31	0.30	0.9

* La incorporación de silicio se define como la proporción molar en el sólido en relación a la proporción molar en el gel: $[Si/(Si+Al+P)]_{sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$.

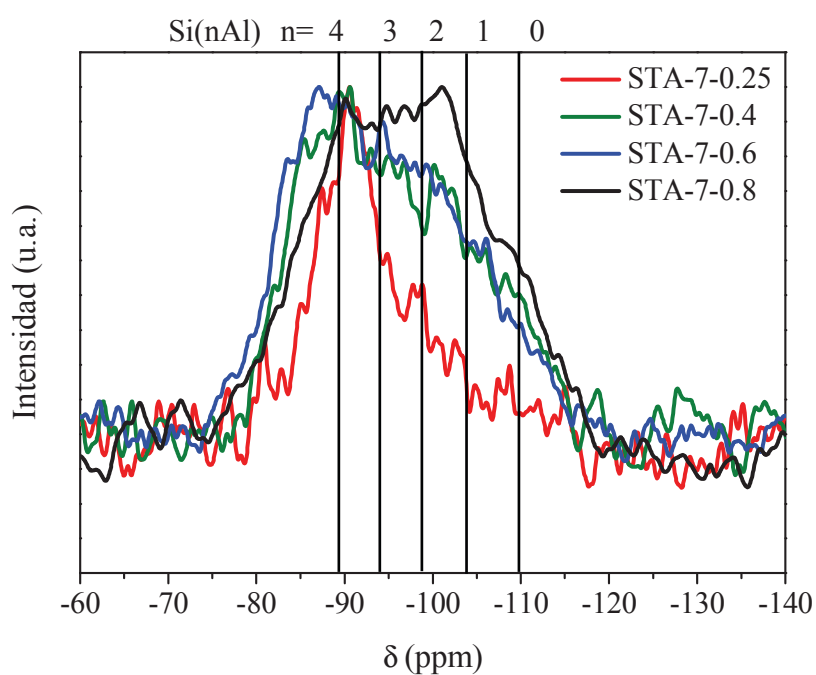


Figura 8.9. Espectro de ^{29}Si CP/MAS RMN de los materiales STA-7 después de su calcinación.

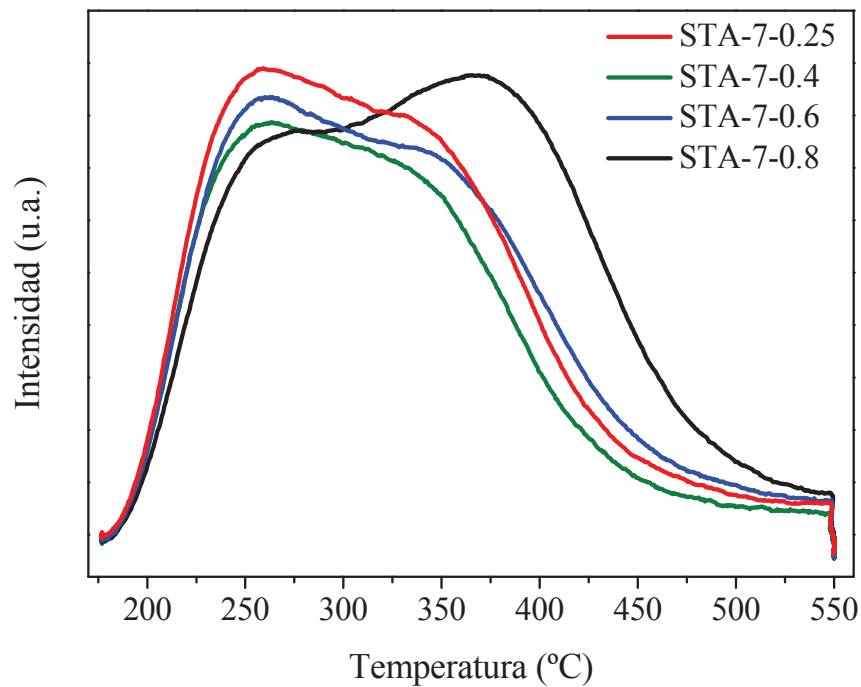


Figura 8.10. Perfiles de NH_3 -TPD de las muestras de STA-7.

- **SAPO-42:**

En primer lugar se comprueba la fase cristalina de los sólidos obtenidos siguiendo el procedimiento de síntesis seleccionado. Para ello se recurre al estudio de sus patrones de difracción de rayos X, que se presentan en la Figura 8.10. Cuando los materiales se preparan con proporciones molares de silicio en los geles elevadas, no se obtiene pura la fase cristalina deseada. En la muestra preparada en la estufa (SAPO-42-0.8A) aparecen algunas reflexiones sin identificar, no correspondientes con el patrón LTA. En el caso de la muestra sintetizada en el microondas (SAPO-42-0.8MW), el patrón de difracción presenta picos anchos y de escasa intensidad que no son asociables con un material cristalino.

Las muestras calcinadas registran una ligera disminución de la intensidad de los picos (Fig.8.11). Dicha disminución, menos acusada que en el caso de las muestras calcinadas de STA-7, es indicativa, también en este caso, de una pérdida de cristalinidad durante el proceso de calcinación.

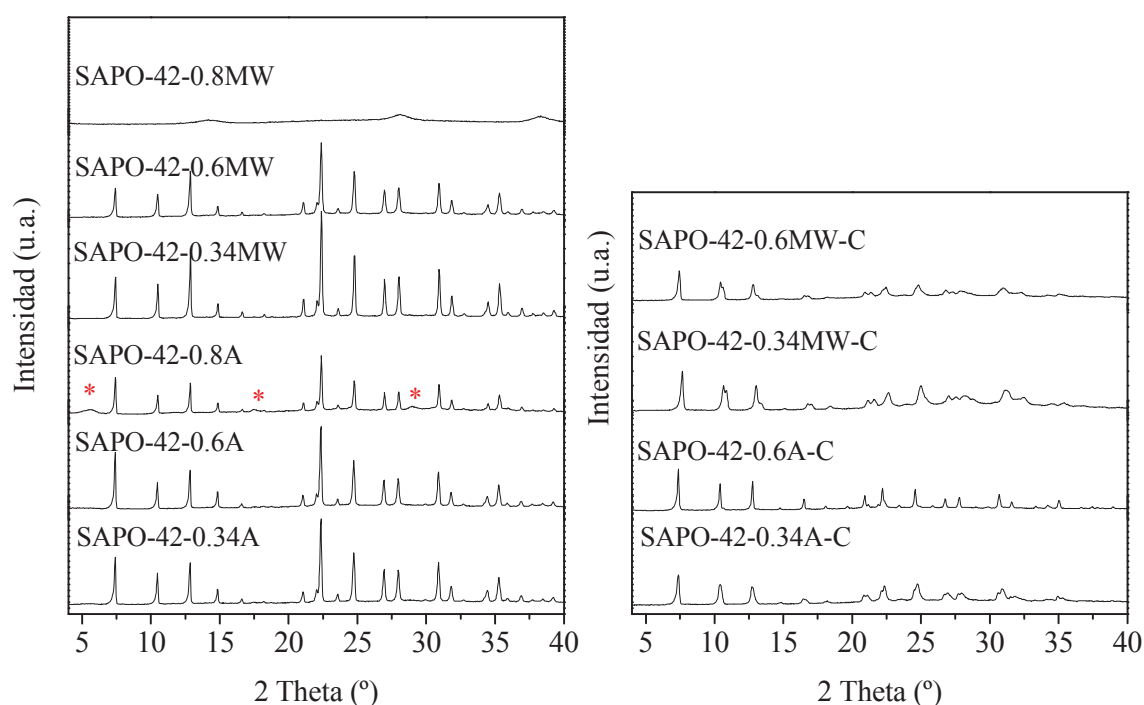


Figura 8.11 Patrones de difracción de rayos X en polvo de los materiales SAPO-42 antes (izquierda) y después de su calcinación (derecha). *Picos que no corresponden al patrón teórico de materiales con topología LTA.

En la Figura 8.12 se muestran las imágenes obtenidas con SEM de las muestras con estructura **LTA** pura. Se observan cristales romboédricos en todos los casos. Así mismo, todas las muestras presentan una distribución de tamaños heterogénea, con cristales de gran tamaño (en torno a los 30 μm) y otros de tamaño menor variable en cada una de las muestras. Los materiales preparados empleando calefacción por microondas presentan un tamaño cristalino sensiblemente menor que los que se preparan en la estufa, pero no sufren una reducción de tamaño significativa y suficiente como para esperar que causen un efecto significativo en su comportamiento catalítico. Durante el estudio por SEM, y tal y como se refleja en las imágenes seleccionadas, se detectaron en todos los casos algunas partículas que podría pensarse que fueran de material amorfo, comprobándose que dicha presencia es más acusada en el caso de las muestras preparadas en el horno de microondas (Fig.8.12).

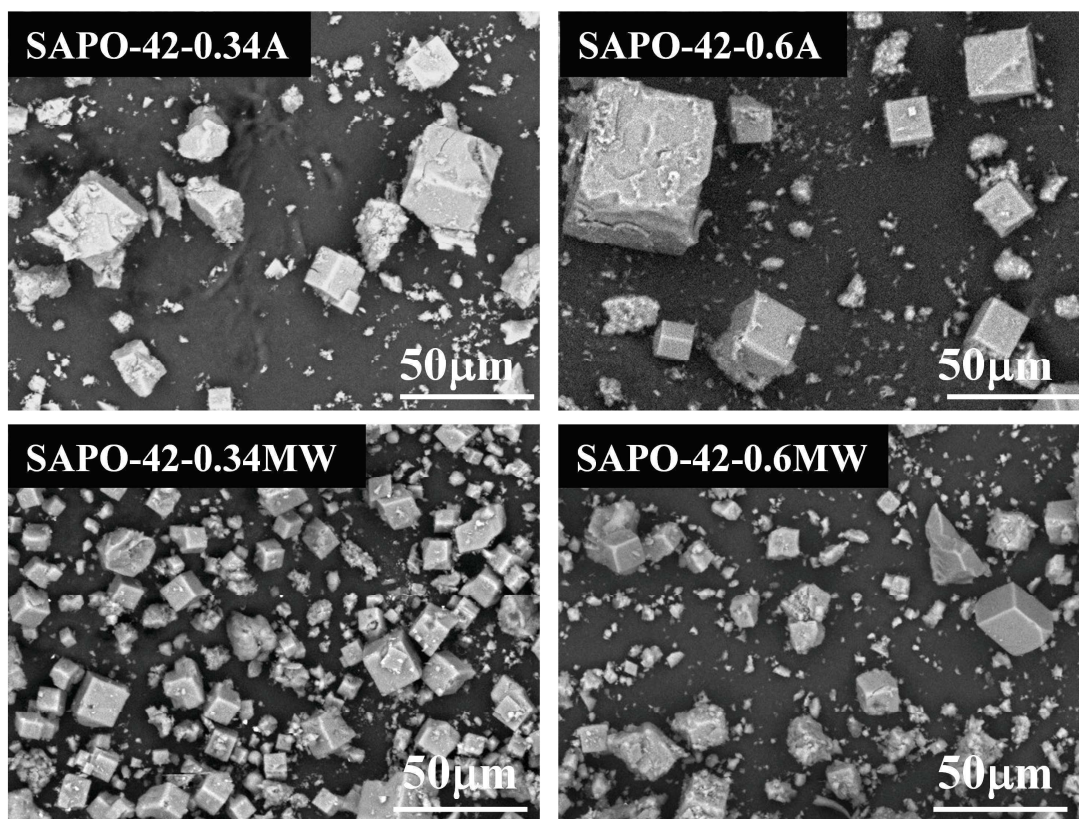


Figura 8.12. Micrografías SEM de las muestras SAPO-42 antes de su calcinación preparadas con distintas cantidades de silicio tanto en la estufa como en el horno de microondas.

Las propiedades texturales de los materiales SAPO-42 según la composición de los geles y el tipo de calefacción empleada en las mismas se estudiaron por fisisorción de

nitrógeno de las muestras calcinadas (Fig.8.13). Las isothermas de los materiales SAPO-42 tienen una forma cercana a las definidas por la IUPAC como Tipo I [21]. Aun así, presentan ciclos de histéresis a valores altos de presión relativa, lo que se debe a que no son materiales estrictamente microporosos, sino que tienen cierto carácter mesoporoso o bien espacios intercristalinos en el rango de los meso-macroporos. Dichos ciclos son más acusados en las isothermas de las muestras sintetizadas con una proporción molar de silicio en los geles de 0.6.

Las propiedades texturales se calculan a partir de las isothermas de cada uno de los materiales, y los valores de superficie específica y volumen de poro obtenidos se recogen en la Tabla 8.5. Existe una relación marcada entre el contenido de silicio de los geles de síntesis empleados para la preparación de los sólidos microporosos y las propiedades texturales de los mismos. Las muestras preparadas con una mayor proporción molar de silicio en el gel (SAPO-42-0.6A y SAPO-42-0.6MW) tienen una superficie externa y un volumen de poro no microporoso notablemente mayores que los materiales preparados con una proporción molar de silicio en el gel de 0.34 (Tabla 8.5). Es decir, de manera similar a lo que sucedía en el caso de los materiales STA-7, la presencia de una mayor cantidad de silicio en las muestras de SAPO-42 propicia que se genere un cierto carácter mesoporoso en los silicioaluminofosfatos.

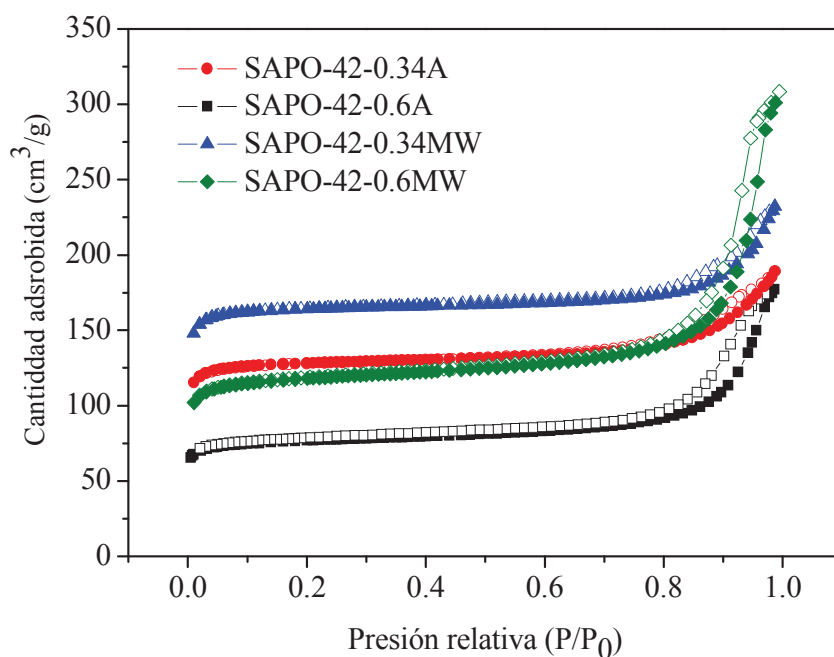


Figura 8.14. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las muestras SAPO-42 calcinadas.

Tabla 8.5. Propiedades texturales de los materiales SAPO-42 calcinados.

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
SAPO-42-0.34A	461	25	0.19	0.09
SAPO-42-0.6A	343	39	0.13	0.23
SAPO-42-0.34MW	623	19	0.25	0.09
SAPO-42-0.6MW	434	48	0.16	0.29

Para completar la caracterización de las propiedades fisicoquímicas de los materiales SAPO-42 preparados es necesario evaluar el contenido de silicio de los mismos y la distribución de éste en la red del sólido, de manera que pueda explicarse la acidez de los materiales que se observa por TPD (Fig.8.15). La composición química de los sólidos inorgánicos se determina, una vez estos están calcinados, por análisis químico elemental empleando espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES). En las muestras preparadas a partir de geles con una baja proporción molar de silicio (SAPO-42-0.34A y SAPO-42-0.34MW), la incorporación al sólido (tal y como se define en la Tabla 8.6) es menor. Esto implica que la cantidad de silicio en los sólidos es menor que la de los geles (Tabla 8.6). A partir de los geles con una mayor proporción molar de silicio, sin embargo, se obtienen materiales en los que se incorpora una gran cantidad del silicio presente en el gel.

Tabla 8.6. Análisis químico elemental de las muestras SAPO-42 calcinadas.

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P)	Si/(Si+Al+P)	Incorporación de Silicio *
		Gel	Sólido	
SAPO-42-0.34A	Si _{0.02} Al _{0.54} P _{0.44} O ₂	0.07	0.02	0.3
SAPO-42-0.6A	Si _{0.15} Al _{0.49} P _{0.36} O ₂	0.14	0.15	1.1
SAPO-42-0.34MW	Si _{0.03} Al _{0.52} P _{0.45} O ₂	0.07	0.03	0.4
SAPO-42-0.6MW	Si _{0.21} Al _{0.44} P _{0.35} O ₂	0.14	0.21	1.5

* La incorporación de silicio se define como la proporción molar en el sólido en relación a la proporción molar en el gel: $[Si/(Si+Al+P)]_{sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{gel}$

Para conocer qué tipo de incorporación tiene lugar se estudian las muestras calcinadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear ²⁹Si CP/MAS RMN.

De ese modo, será posible conocer el tipo de entornos de silicio que se han formado en la red inorgánica.

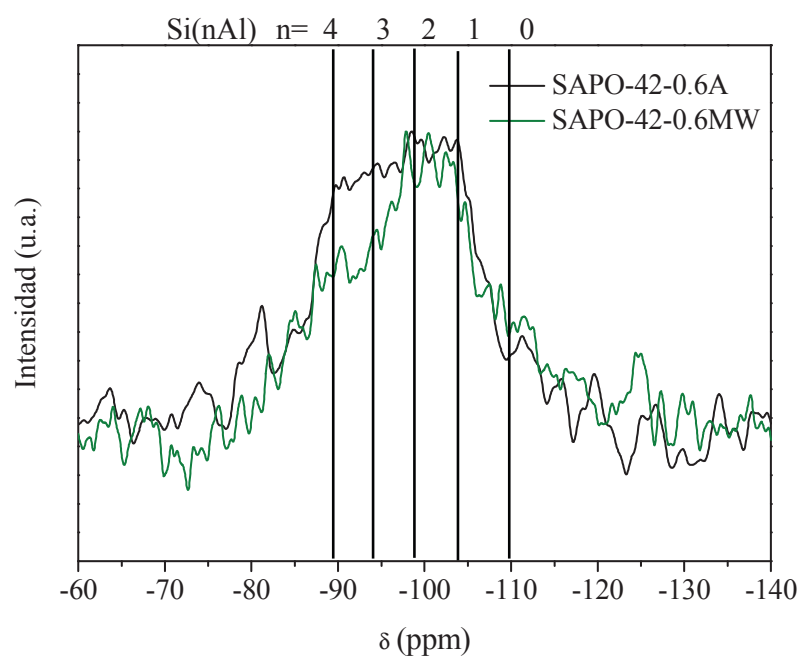


Figura 8.14. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras de SAPO-42 calcinadas.

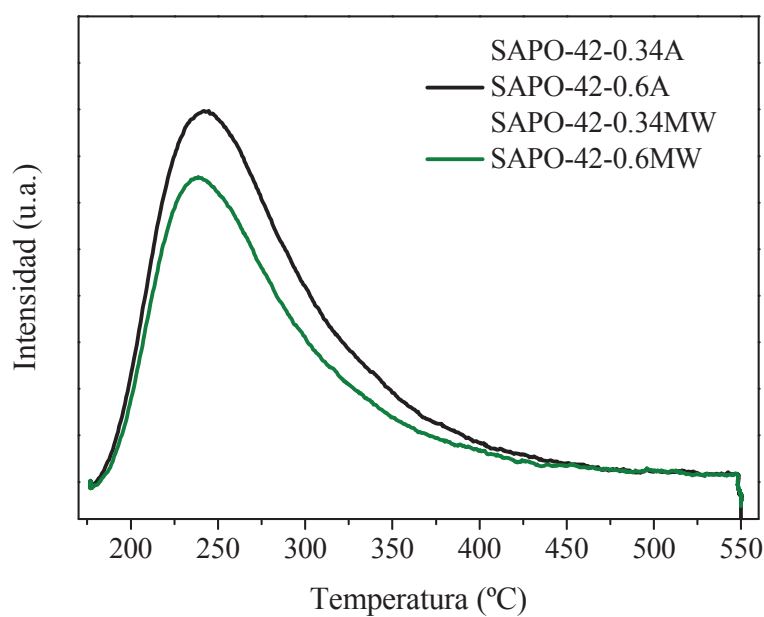


Figura 8.15. Perfiles de NH_3 -TPD de las muestras SAPO-42

Debido al pequeño contenido de dicho elemento, los espectros de los materiales preparados con una proporción molar de silicio en el gel de 0.34 presentan una muy baja relación señal/ruido, por lo que son difícilmente interpretables. Las muestras SAPO-42-0.6A y SAPO-42-0.6MW, con un mayor contenido de silicio, por otra parte, sí que tienen espectros analizables. En ellos, la señal principal no se encuentra emplazada al valor de desplazamiento químico correspondiente a entornos de silicio aislado, sino que la banda ancha que se obtiene se centra en desplazamientos químicos de entre -100 y -105 ppm. Aunque se registra la existencia de una contribución de varios tipos de entornos diferentes (Fig.8.14), las señales de resonancia principales corresponden a entornos de tipo Si(2Al) y Si(3Al), lo que implica que se forma una mayor cantidad de islas de silicio en comparación con las formadas en condiciones de síntesis similares en los otros materiales estudiados durante la tesis.

8.2.1.3. Estudio catalítico de los materiales en la reacción MTO

Es de esperar que las variaciones de síntesis llevadas a cabo en el capítulo tengan una remarcable influencia en el comportamiento de los materiales como catalizadores del proceso de transformación de metanol a olefinas ligeras. Para estudiar dicho comportamiento, los materiales calcinados se ensayan como catalizadores del proceso empleando el reactor *Microactivity Reference*. Las condiciones experimentales de reacción fueron similares a las empleadas en los capítulos anteriores. Se selecciona una temperatura de 400°C y una velocidad espacial (WHSV) de 1.2h^{-1} , cargando al reactor 1.0g de catalizador tamizado (59-89 μm).

- **SAPO-56:**

En las condiciones de reacción ensayadas, el SAPO-56 alcanza un valor de conversión inicial cercano al 100%, y mantiene dicha tasa de conversión durante 30 minutos de reacción, sufriendo una rápida desactivación después de una hora de reacción (Fig.8.16A). La selectividad a olefinas ligeras (etileno, propileno y butenos) obtenida con este material es sorprendentemente baja. A tiempos de reacción cortos, se registra un valor de selectividad menor del 30%. Dicha selectividad aumenta gradualmente al aumentar el tiempo de reacción dentro del rango de tiempos en el cual se mantienen tasas de conversión cercanas al 100%. Posteriormente, la selectividad disminuye con la desactivación del catalizador (Fig.8.16.B). Los compuestos orgánicos que se forman a tiempos de reacción cortos, en detrimento de las esperadas

olefinas ligeras, son principalmente alcanos de cadena corta, lo que resulta sorprendente teniendo en cuenta que se emplea un catalizador de acidez moderada y que las condiciones de reacción empleadas son las propicias para la obtención de olefinas C2-C4 (Anexo 8.2). En cuanto a la distribución a olefinas, empleando SAPO-56 como catalizador se obtiene una cantidad de etileno notablemente mayor que de propileno y a su vez, la selectividad a propileno es más alta que la selectividad a olefinas C4 (Fig.8.16.C). Teniendo en cuenta el estrecho diámetro de poro del SAPO-56, resulta lógico que esté más favorecida, por selectividad de forma, la formación de compuestos menos voluminosos, como el etileno.

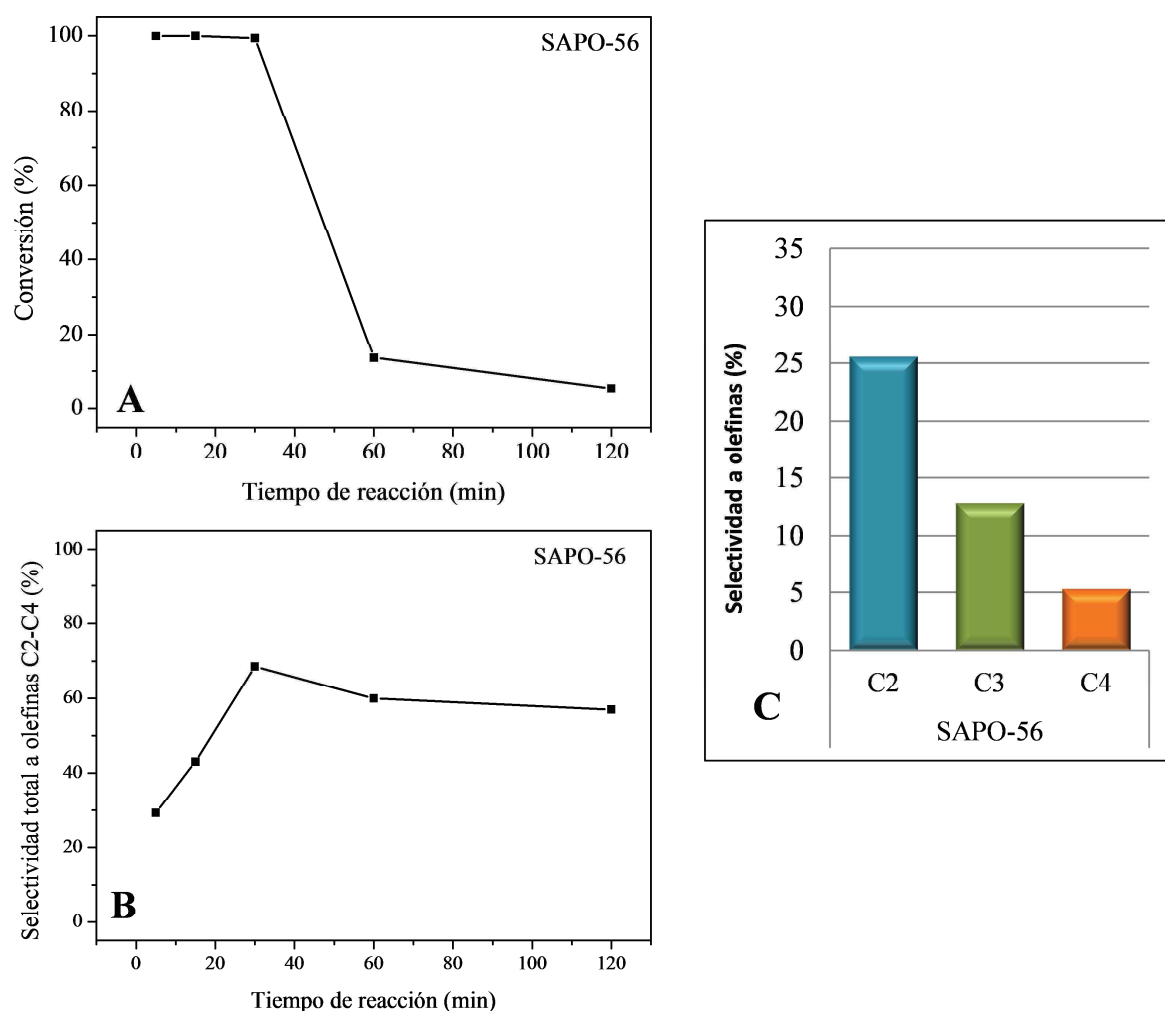


Figura 8.16. A: Conversión de oxigenados (MeOH+DME) como función del tiempo de reacción empleando SAPO-56 como catalizador B: Selectividad a olefinas ligeras (C2-C4) vs tiempo de reacción. C: Selectividad a etileno, propileno y butenos a 15 minutos de reacción (conversión cercana al 100%).

- **STA-7:**

Al disponer de varias muestras de STA-7 será posible establecer una relación entre las propiedades fisicoquímicas de cada uno de los materiales y su comportamiento como catalizadores en el proceso. Se seleccionan para su estudio catalítico las muestras sintetizadas con las cantidades de silicio menor y mayor (STA-7-0.25 y STA-7-0.8) y una de las muestras con un contenido de silicio intermedio (STA-7-0.6). Como en todos los estudios catalíticos recogidos en la tesis, las muestras se ensayan después de su calcinación.

En todos los casos, los catalizadores alcanzan valores de conversión inicial del 100% (Fig.8.17.A.). La estabilidad de los catalizadores en el proceso no puede relacionarse directamente con su contenido de silicio. A priori resulta lógico que el material STA-7-0.25 sea el que tiene un menor tiempo de vida, ya que presenta unos valores de superficie externa y volumen de poro no microporoso marcadamente menores que los otros dos catalizadores ensayados (Tabla 8.3), y ha sido demostrado que el aumento de la superficie externa facilita la difusión en los catalizadores, alargando su tiempo de vida media [24-26]. Sin embargo, a pesar de que el catalizador STA-7-0.8 tiene valores mayores de superficie externa y volumen no microporoso que el que tiene un contenido de silicio intermedio (STA-7-0.6), la estabilidad del catalizador STA-7-0.6 es ligeramente mayor (Fig.8.17.A). En la muestra STA-7-0.8, el silicio tiende a incorporarse formando islas de mayor tamaño, lo que reducirá el número total de centros ácidos. Esa reducción podría ser la responsable del efecto observado en el comportamiento catalítico de las muestras.

La selectividad a olefinas ligeras (C2-C4) en todos los casos aumenta durante los primeros minutos de reacción (Fig.8.17.B). Las muestras STA-7-0.6 y STA-7-0.8 presentan una evolución de la selectividad a olefinas ligeras similar. En primer lugar la cantidad de olefinas obtenida aumenta y luego permanece constante a pesar de la desactivación del catalizador. La muestra STA-7-0.25, que sufre una desactivación ligeramente más rápida, presenta una brusca reducción de la selectividad obtenida a olefinas ligeras después de una hora de reacción (Fig.8.17.B). Del mismo modo que en el caso del SAPO-56, empleando como catalizador STA-7 se obtiene una elevada cantidad de compuestos de tipo alcano a tiempos de reacción cortos (Anexo 8.3). Al estudiar la distribución de olefinas en este caso (Fig.8.17.C), se observa que el producto principal es propileno, obteniéndose en los tres catalizadores probados como producto mayoritario. La cantidad de butenos también es mayor que en el caso, por ejemplo, del SAPO-56. El mayor diámetro de poro de los materiales STA-7 favorecerá

la difusión de moléculas más voluminosas como las olefinas C4. En la gráfica se aprecia una ligera disminución de la selectividad a etileno y propileno y un aumento de la selectividad a olefinas C4 a medida que aumenta el contenido de silicio en el material.

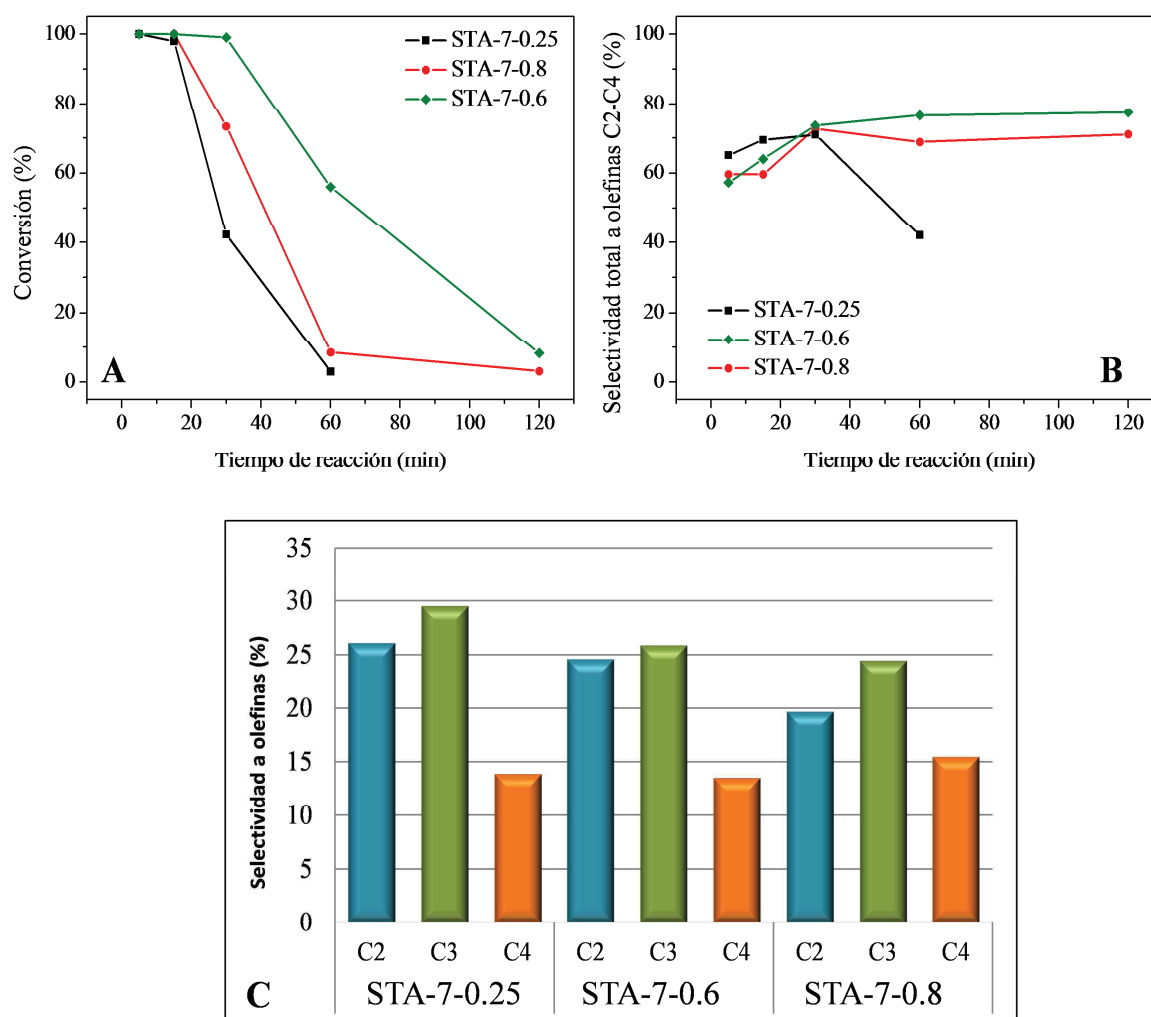


Figura 8.17. A: Conversión de oxigenados (MeOH+DME) como función del tiempo de reacción. B: Selectividad a olefinas ligeras (C2-C4) vs tiempo de reacción. C: Selectividad a etileno, propileno y butenos a 15 minutos de reacción (conversión cercana al 100% en todos los casos).

- **SAPO-42:**

Las cuatro muestras de SAPO-42 obtenidas se ensayan como catalizadores en el proceso de transformación de metanol a olefinas después de su calcinación. Su comportamiento está determinado más que por el contenido de silicio de las mismas, por el tipo de calefacción (estufa o microondas) que se haya empleado para la síntesis hidrotermal. En estudios anteriores se indica que al sintetizar los silicoaluminofosfatos empleando calefacción por microondas, es posible reducir el tamaño de cristal, lo que resultaría en una disminución del camino de difusión y un aumento del tiempo de vida media del catalizador preparado [27-30]. En este caso, sin embargo, sucede que los catalizadores preparados en estufa son más activos que los que se sintetizan en microondas (Fig.8.18.A). Aunque al recurrir a la calefacción por microondas para la obtención de materiales de tipo SAPO-42 sí se reduce ligeramente el tamaño cristalino, dicha reducción no es, en realidad, significativa.

A pesar de las diferencias observadas en relación a la actividad y tiempo de vida de los catalizadores, en todos los casos se obtienen valores similares de selectividad a olefinas C2-C4. La selectividad apenas varía con la progresiva desactivación de los catalizadores (Fig.8.18.B). La evolución de la selectividad al resto de productos de reacción se muestra en el Anexo 8.4 para las muestras preparadas en la estufa, que presentan tasas de conversión más similares. Empleando SAPO-42 como catalizador se obtienen selectividades a etileno y propileno elevadas. La proporción etileno/propileno es cercana a 1, registrándose un ligero aumento de la cantidad de propileno al aumentar la cantidad de silicio en el material (Fig.8.18.C). La selectividad a butenos es elevada en comparación con la que se obtiene con otros materiales SAPO de poro pequeño. Tal y como sucedía en el caso del STA-7, los materiales con estructura LTA poseen un diámetro de poro relativamente grande, de manera que se facilita la difusión de moléculas relativamente voluminosas, como las olefinas C4.

Además de una influencia de las propiedades fisicoquímicas en el comportamiento de los materiales preparados como catalizadores en el proceso MTO, su comportamiento catalítico está claramente marcado por las diferencias estructurales; es decir, por las características topológicas de cada uno de los materiales. Para poder dar una interpretación razonada de las diferencias observadas tanto en relación al tiempo de vida como a la selectividad, se lleva a cabo a continuación un estudio catalítico comparativo de los catalizadores con distintas topologías.

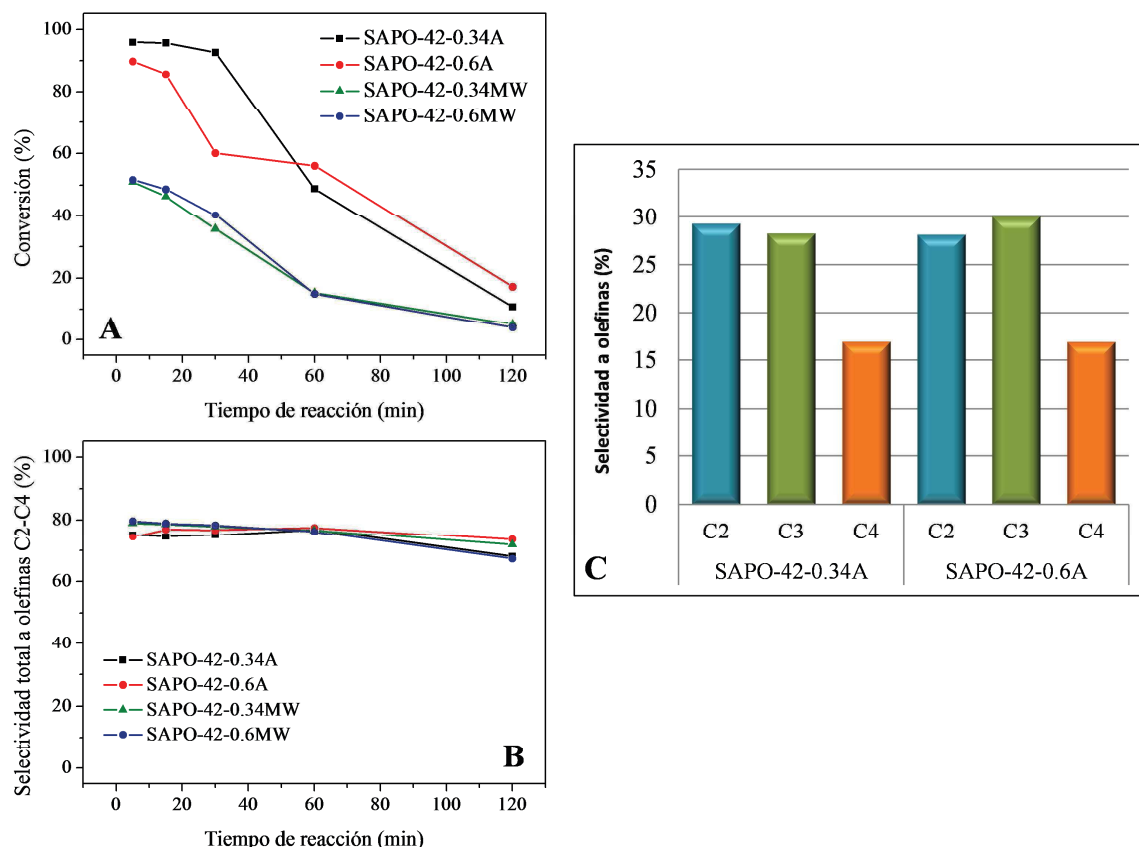


Figura 8.18. A: Conversión de oxigenados (MeOH+DME) como función del tiempo de reacción. B: Selectividad a olefinas ligeras (C2-C4) vs tiempo de reacción. C: Selectividad a etileno, propileno y butenos a 5 minutos de reacción (en este caso se selecciona un tiempo de reacción más corto para que la conversión sea en ambos casos lo más cercana posible a 100%).

8.2.2. INFLUENCIA DE LA TOPOLOGÍA EN EL COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS SAPO

El trabajo recogido en esta sección, se ha llevado a cabo en colaboración con el Grupo de Catálisis de la Universidad de Oslo. El objetivo de esta sección es la evaluación del papel de la topología en el comportamiento catalítico de los materiales ensayados anteriormente en la tesis. Para ello se han seleccionado materiales con propiedades fisicoquímicas tan similares como sea posible. De entre los SAPO preparados anteriormente, los materiales que se seleccionan son los que se recogen en la Tabla 8.7. Para simplificar la nomenclatura, en esta segunda sección se nombra a las muestras de manera más sencilla asignándolas el nombre genérico del SAPO en cada caso (Tabla 8.7)

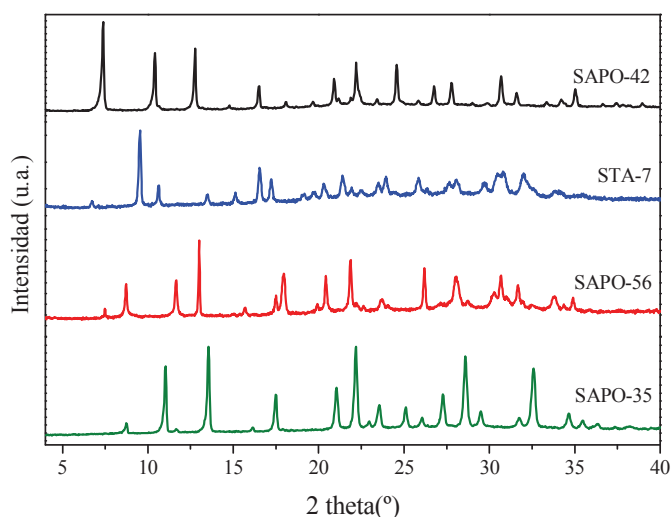
Tabla 8.7. Composición, condiciones de síntesis y nomenclatura de los materiales SAPO seleccionados para su estudio comparativo.

Muestra	Nombre asignado	Composición	T (°C)	t (h)	Fase
S35-0.6-24E	SAPO-35	1Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :1.5HMI: 55H ₂ O	200	24	LEV
SAPO-56	SAPO-56	0.8Al ₂ O ₃ :1P ₂ O ₅ :0.6SiO ₂ :2HMHd: 40H ₂ O	200	96	AFX
STA-7-0.4	STA-7	1Al ₂ O ₃ :0.75P ₂ O ₅ :0.4SiO ₂ :0.25TEAOH: 0.125Cyclam: 55H ₂ O	190	48	SAV
SAPO-42-0.6A	SAPO-42	1Al ₂ O ₃ : 1P ₂ O ₅ : 0.6SiO ₂ : 0.066TMAOH: 1.74 DEA: 0.34HF: 92H ₂ O	150	168	LTA

8.2.2.1. Propiedades fisicoquímicas comparadas

La caracterización de estos materiales ya se ha descrito previamente, por lo que en este apartado sólo se comentarán, a modo comparativo, alguna de sus propiedades fisicoquímicas.

Los patrones de rayos X de los sólidos obtenidos en las condiciones resumidas en la Tabla 8.1, se recogen en la Figura 8.19. Como ya se había comprobado anteriormente, en todos los casos, los patrones de difracción obtenidos coinciden con los patrones teóricos de cada una de los tipos estructurales en concreto [23], y aunque se pierda cierta cristalinidad, dicha estructura se mantiene tras la calcinación de las muestras (Fig.8.19).

**Figura 8.19.** Patrones de difracción de rayos X en polvo de las muestras calcinadas.

La cantidad de silicio incorporada en los materiales, determinada espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES), se muestra en la Tabla 8.8. Debido a las diferencias

topológicas y a los distintos agentes directores de estructura utilizados para la obtención de cada uno de los materiales, la incorporación de silicio a los sólidos varía de unos materiales a otros. Por eso, no se seleccionaron materiales con la misma proporción molar de silicio en los geles, sino con una proporción molar de silicio en los sólidos similar

Tabla 8.8. Análisis químico elemental de las cuatro muestras comparadas

Muestra	Composición molar	Si/(Si+Al+P) Gel	Si/(Si+Al+P) Sólido	Incorporación de Silicio *
SAPO-35	Si _{0.16} Al _{0.48} P _{0.36} O ₂	0.13	0.16	1.2
SAPO-56	Si _{0.15} Al _{0.51} P _{0.34} O ₂	0.16	0.15	0.9
STA-7	Si _{0.16} Al _{0.47} P _{0.37} O ₂	0.19	0.16	0.9
SAPO-42	Si _{0.15} Al _{0.49} P _{0.36} O ₂	0.13	0.15	1.2

**El valor de silicio incorporado se define como la relación entre $[Si/(Si+Al+P)]_{Sólido}/[Si/(Si+Al+P)]_{Gel}$.*

Cuando se comparan los espectros de ²⁹Si CP/MAS RMN de las muestras, se observan varias señales en el intervalo -87 a -110ppm correspondientes a distintos entornos Si(nAl) (Fig. 8.20). En el caso del SAPO-35 hay una señal principal a desplazamiento químico -89 ppm, que corresponde al entorno Si(4Al). Aun así, también hay cierta contribución de otros entornos en el espectro, por lo que es posible que no todos los átomos de silicio se hayan incorporado en el material de manera aislada, vía mecanismo SM2, aunque sin duda dicho mecanismo haya sido prioritario. En el espectro del SAPO-56 hay una señal bastante estrecha centrada en -90ppm. En este caso, apenas hay contribución de otros entornos distintos de Si(4Al). Tal y como se expuso en la Sección 8.2.1.2 de este mismo Capítulo, el agente director de estructura empleado para sintetizar SAPO-56 (TMHD) es una molécula alargada, con un grupo amonio en cada extremo, que se ajusta perfectamente a la forma de la caja aft del SAPO-56. De ese modo, cabe esperar que se favorezca la incorporación de silicio de manera aislada, quedando localizados tantos estos como los correspondientes sitios ácidos que se forman tras la calcinación principalmente en los extremos de la caja (Fig. 8.4, Fig. 8.20). En el caso del STA-7, aparecen señales de resonancia con distinta intensidad correspondientes a todos los posibles entornos de silicio. La compleja topología del STA-7 (Capítulo 1, Sección 1.3.4.3.) con varias posiciones cristalográficas diferentes unida al tipo de agentes directores de estructura empleados (Cyclam y TAOH), hace que se facilite la incorporación de silicio por

combinación de los dos mecanismos de sustitución: SM2+SM3, generándose así un gran número de entornos diferentes (Fig. 8.20). Contrariamente que en el caso de los tres materiales comentados hasta el momento, en el espectro correspondiente al SAPO-42, la señal de resonancia no se centra en el desplazamiento químico correspondiente al entorno Si(4Al), sino que los principales entornos formados son Si(2Al) y Si(1Al), lo que sugiere una escasa participación del mecanismo de incorporación de silicio SM2.

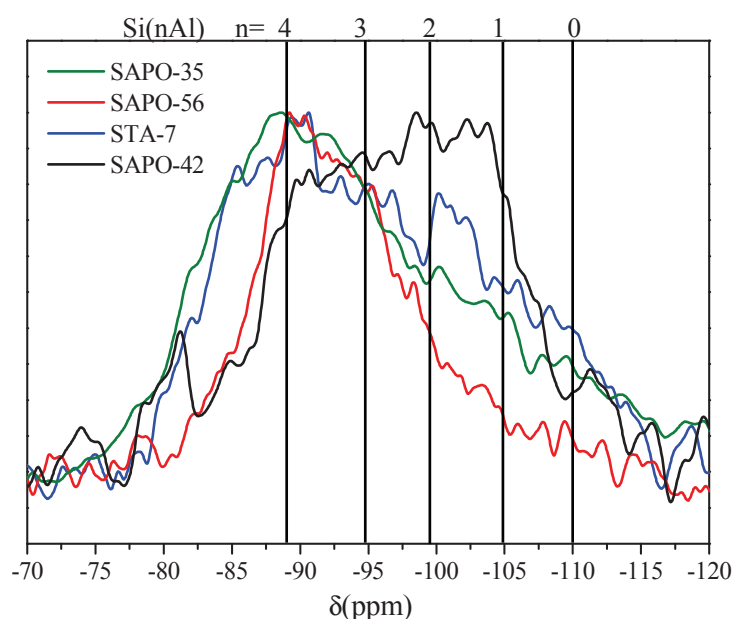


Figura 8.20. Espectros de ^{29}Si CP/MAS RMN de las muestras calcinadas.

Las diferencias registradas en la incorporación de silicio en cada caso afectarán a la acidez de los materiales. Aun así, el tipo de mecanismo seguido para la incorporación de silicio en el material posiblemente esté relacionado con la topología por sí misma, y venga marcado por el tipo de cavidades en cada material así como por las características concretas de los agentes directores de estructura empleados para obtener los materiales deseados en cada caso. De esta manera, puede plantearse que no sea posible forzar la obtención de materiales con las diferentes topologías seleccionadas en los que la incorporación de silicio tenga lugar de manera idéntica. Así, las diferencias en distribución y fortaleza de los centros ácidos pudieran ser, en cierto modo, inherentes a la topología en sí misma. Se optó por comparar materiales con un mismo contenido de silicio, pero es necesario tener en cuenta las diferencias

encontradas en su distribución a la hora de dar una explicación razonada de los resultados catalíticos.

La acidez de los materiales preparados se estudia tanto por NH_3 -TPD como por CH_3CN -FTIR. El área bajo la curva de TPD se puede relacionar con el número total de centros ácidos en el material; mientras que la temperatura de desorción da una idea de la fortaleza de los centros ácidos detectados. Así, una mayor temperatura del máximo de la curva se asociaría a centros ácidos más fuertes. El perfil de NH_3 -TPD de las muestras SAPO-56, SAPO-35 y STA-7 presenta al menos dos bandas de desorción superpuestas, centradas a aproximadamente 250 y 350°C, que indican la presencia de centros con diferente fuerza ácida en estas muestras, mientras que en el caso del SAPO-42, el perfil del TPD presenta únicamente la banda de desorción de baja temperatura, que sugiere que esta muestra poseería solamente los centros ácidos de menor fuerza. Esta interpretación de los perfiles de TPD, sin embargo, es contradictoria con la propuesta de que los centros ácidos generados en los bordes de las islas de silicio son más fuertes que los asociados a átomos de Si aislados, ya que la muestra SAPO-42 presenta la menor proporción de Si aislado de acuerdo a los resultados de RMN. Una posible razón para explicar esta aparente contradicción es que el perfil de NH_3 -TPD podría estar influenciado de forma muy diferente por la difusión y/o la readsorción del amoníaco en muestras con distinta estructura porosa, lo que podría hacer que la correlación entre fuerza ácida y temperatura de desorción no sea la misma para las distintas muestras. Así, aunque esta técnica podría dar información sobre diferencias en la distribución de fuerza ácida de catalizadores con la misma estructura porosa, no permitiría comparar muestras con distinta topología. Por este motivo, se ha realizado un estudio complementario de la acidez mediante espectroscopía infrarroja que, como se muestra más abajo, confirma que las muestras SAPO-56, SAPO-35 y STA-7 poseen una mayor heterogeneidad en la fuerza de sus centros ácidos que la muestra SAPO-42 y que este catalizador posee principalmente los centros de mayor fuerza ácida. La cantidad total de amoníaco desorbida, indicativa de la cantidad total de centros ácidos en el material, también varía de unas muestras a otras (Tabla 8.9). A pesar de que las cuatro muestras tienen una proporción molar de silicio incorporado en el sólido similar (Tabla 8.9), se sabe gracias a los espectros de resonancia magnética nuclear que los entornos formados en cada uno de los materiales no son iguales, por lo que es de esperar que el número total de centros ácidos en las muestras y la fortaleza ácida de los mismos sea diferente. De hecho, es en la muestra SAPO-56, en la que los átomos de silicio se incorporan prioritariamente aislados, en la que se detecta un mayor número de moléculas de amoníaco desorbidas (Tabla 8.9). Por otra parte, en las muestras STA-7 y SAPO-42, se registra un número total de

moléculas de amoníaco desorbido notablemente menor. Esto se debe a que en dichos materiales la incorporación de silicio, según se sabe por los estudios de RMN, tiene lugar por ambos mecanismos (SM2+SM3) generándose así menos de un centro ácido por cada átomo de silicio incorporado en la red (Fig.8.20, Fig.8.21).

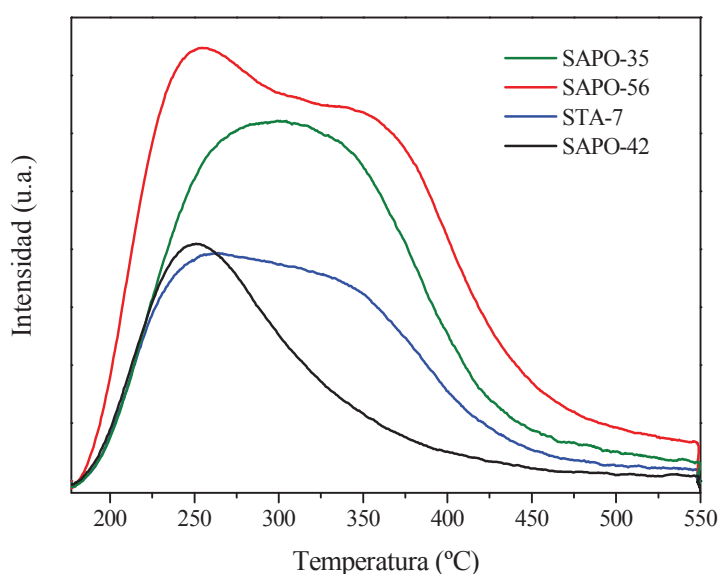


Tabla 8.9. Cuantificación de la cantidad de amoníaco desorbido en el análisis NH_3 -TPD de las muestras calcinadas

Muestra	NH_3 desorbido (mmol/g)
SAPO-35	0.6
SAPO-56	0.8
STA-7	0.4
SAPO-42	0.3

Figura 8.21. Perfiles de NH_3 -TPD de las muestras calcinadas

Para el análisis cuantitativo del número de centros ácidos existentes en cada uno de los materiales, se estudian las muestras calcinadas por espectroscopía de infrarrojo con adsorción de acetonitrilo. En la Figura 8.22.A se muestran los espectros diferencia (espectro tras la adsorción menos espectro de la muestra pretratada) en la región de longitudes de onda correspondiente a la zona de tensión $\text{C}\equiv\text{N}$ de las moléculas de acetonitrilo adsorbidas en los centros ácidos. Se identifican por deconvolución de las bandas hasta dos bandas correspondientes a centros Brønsted, señaladas en los espectros como B_1 y B_2 , y tres bandas correspondientes a centros Lewis, que se llaman L_1 , L_2 , L_3 . En esta región del espectro aparecen también las bandas de tensión simétrica y antisimétrica del acetonitrilo, que no se emplean para el estudio de la acidez. La cuantificación de los centros empleando los coeficientes de extinción molares determinados en estudios anteriores [31] se muestra en la Tabla 8.10.

La posición de las bandas se relaciona con fuerza la ácida de los centros, de tal manera que la fortaleza en los centros Brønsted varía según $B_1 > B_2$, y en los Lewis según $L_3 > L_2 > L_1$ (Fig. 8.22.A). Según esto, la banda B_2 podría ser correspondiente al

acetonitrilo que interacciona con grupos silanol o defectos de red. Sin embargo, en la región de tensión O-H de los grupos hidroxilo, los espectros no muestran interacción entre el acetonitrilo y los grupos silanol (la banda a 3743cm^{-1} , que corresponde a los silanoles, no varía tras la adsorción) (Fig. 8.22.B). Por otro lado, aunque la adsorción de acetonitrilo hace que la intensidad de la banda P-OH (localizada a 3677cm^{-1}) disminuya sensiblemente, tampoco parece haber una correlación entre esa reducción de intensidad y la concentración de centros B_2 (Tabla 8.10). De ese modo, las bandas B_1 y B_2 podrían asignarse a grupos OH puente (-Si-OH-Al-) de distinta fuerza.

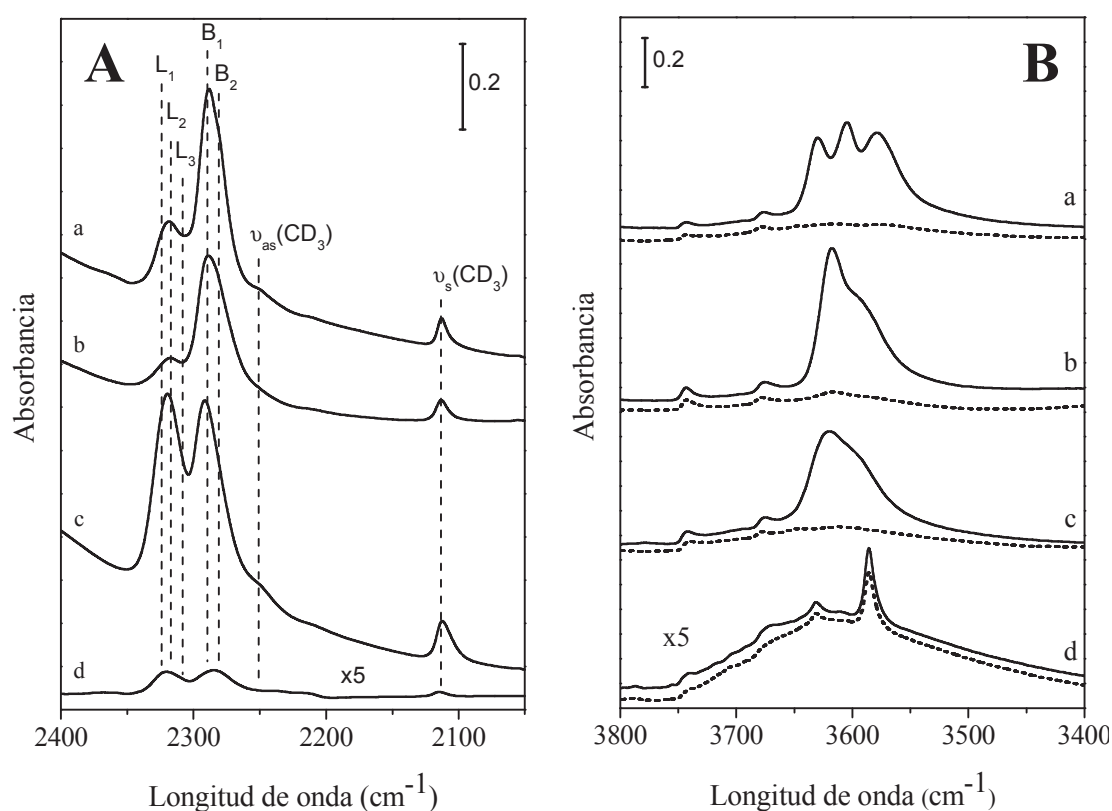


Figura 8.22. A: Espectros FTIR diferencia de CD_3CN adsorbido a 25°C sobre muestras SAPO. A cada espectros se le ha restado el correspondiente de la muestra pretratada. **B:** Espectros FTIR de las muestras SAPO pretratadas (línea continua) y tras la adsorción de CD_3CN a 25°C (línea discontinua). Todos los espectros de normalizan a un espesor de pastilla de $7\text{g}/\text{cm}^2$. Las muestra son : a: SAPO-35, b: STA-7, c: SAPO-56, d: SAPO-42.

Las bandas correspondientes a esos centros Brønsted dependen de la estructura, de manera que los materiales STA-7 y SAPO-56 presentan bandas superpuestas en torno a 3625cm^{-1} y otra hacia 3598cm^{-1} . En el caso del SAPO-35, estas bandas están

desplazadas a 3629 y 3604cm^{-1} , y presentan intensidades similares. Además, hay una tercera banda a 3578cm^{-1} , que se asigna a los grupos OH de los dobles anillos de seis. La adsorción de acetonitrilo elimina estas bandas de forma prácticamente completa (Fig8.22.B), confirmando la interacción entre la molécula sonda básica y los grupos OH. La muestra SAPO-42 presenta bandas débiles de grupos OH puente ($-\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$) a 3630 y 3585cm^{-1} . Dichas bandas no se eliminan completamente por adsorción de acetonitrilo, aunque sus intensidades sí disminuyen (32 y 25% respectivamente), lo que sugiere que un importante número de centros ácidos se forman en el interior de las cajas sodalita, que es inaccesible para las moléculas de acetonitrilo al tener entradas de anillos de seis miembros. La baja concentración total de grupos OH puente unida al hecho de una importante proporción de los mismos se encuentre en las cajas sodalita, hace que la concentración de centros ácidos Brønsted que se detectan por este método sea muy baja. Sin embargo, al ser el acetonitrilo una molécula con un volumen similar al metanol, los análisis proporcionan una información relevante a la hora de evaluar qué centros están expuestos al metanol y pueden participar en el proceso catalítico.

Tabla 8.10. Concentración de los centros ácidos en mmol de CD_3CN adsorbido por gramo de muestra seca.

Muestra	L1	L2	L3	B1	B2	Total Lewis	Total Brønsted	Total centros
SAPO-35	61	89	38	212	582	188	794	982
STA-7	40	43	16	179	445	99	624	723
SAPO-56	120	262	61	589	329	443	919	1362
SAPO-42		12			26	12	26	39

En la Figura 8.23 se comparan los resultados ya presentados para estos materiales en su caracterización por SEM. En todos los casos, los cristales obtenidos de los geles de síntesis preparados tienen un tamaño de en torno a los $30\mu\text{m}$. Los cristales de SAPO-35 tienen forma romboédrica, y los cristales de SAPO-42 y STA-7 presentan forma cúbica, es decir, la morfología de los tres materiales es bastante similar. Sin embargo, el SAPO-56 cristaliza en forma de placas hexagonales (Fig.8.23). Dado el estrecho rango de condiciones experimentales en el que es posible obtener SAPO-56 como fase cristalográficamente pura [19], no ha sido posible la obtención de cristales de dicho material más similares, morfológicamente, a los otros tres silicoaluminofosfatos preparados. Es sabido que la morfología puede afectar al comportamiento catalítico de los materiales en el proceso. No obstante, es necesario

tener en cuenta que el factor de tamaño cristalino afecta mucho más notablemente y entre las muestras no se detecta una variación significativa de tamaño. Los cristales con forma de placa tienen un espesor de en torno a las 5 micras, y anteriormente se ha comprobado que un cambio de tamaño de esa magnitud no implica un cambio drástico de comportamiento.

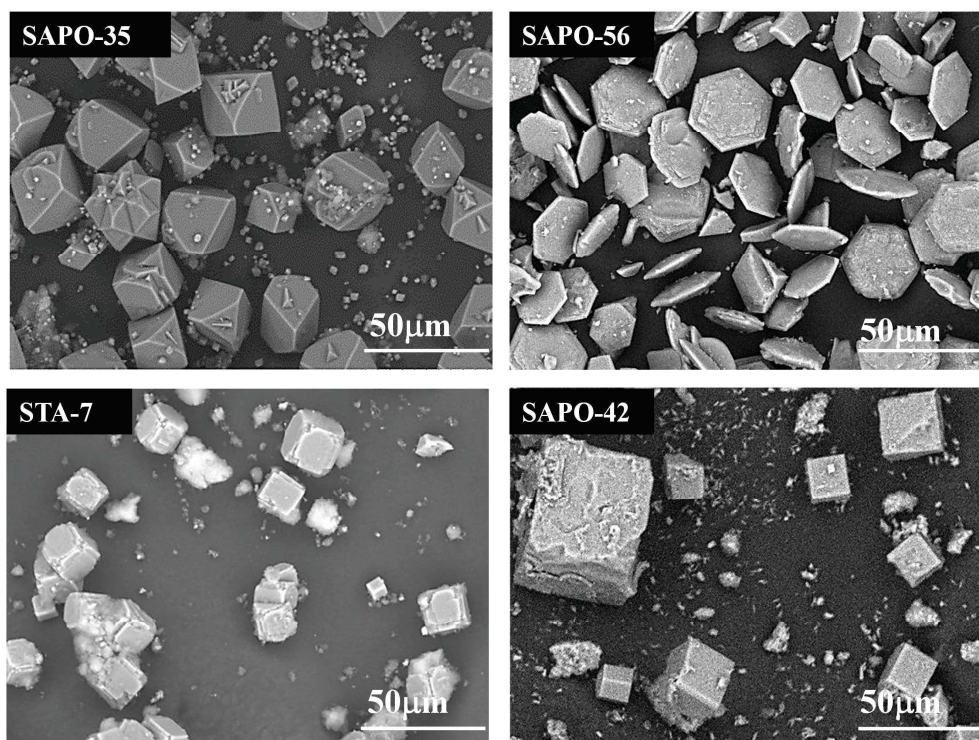


Figura 8.23. Imágenes de microscopía electrónica de barrido comparando los cuatro materiales SAPO preparados.

Finalmente, se comparan las propiedades texturales de los materiales seleccionados. La Figura 8.24 y la Tabla 8.11 recogen las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y los valores de área superficial y volumen de poro de las distintas muestras. Todas las muestras poseen valores elevados de superficie y volumen microporosos. Sin embargo, la muestra SAPO-42 presenta valores de superficie y volumen no microporosos mayores que los demás materiales. Eso puede ser, por una parte, inherente a la propia estructura zeolítica, aunque también es posible que dichas diferencias tengan su origen en una mayor porosidad intercrystalina de la muestra SAPO-42. La muestra SAPO-42 presenta una menor adsorción de nitrógeno a presiones relativas bajas que los demás materiales preparados. La presencia de cajas sodalita, que no pueden ser ocupadas por nitrógeno dado que las entradas de mayor

tamaño a dichas cajas son ventanas de seis miembros, pueden ser la causa de dicha menor adsorción a presiones bajas.

Tabla 8.11. Propiedades texturales de los materiales calcinados calculadas a partir de las isotermas de la Fig.8.24

Muestra	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
	S BET	S ext	V micro	V ext
SAPO-35	527	21	0.22	0.05
SAPO-56	691	23	0.29	0.05
STA-7	587	29	0.24	0.08
SAPO-42	343	39	0.13	0.23

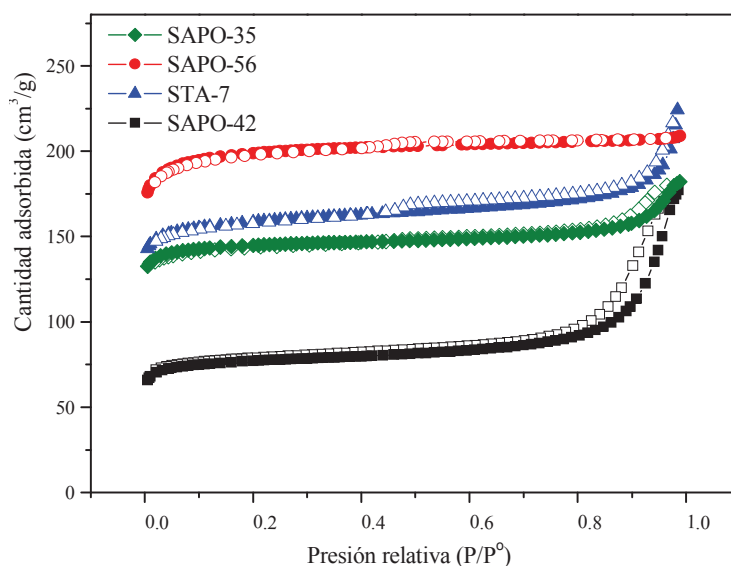


Figura 8.24. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las cuatro muestras estudiadas en el capítulo después de su calcinación.

Existen ciertas diferencias en las propiedades fisicoquímicas de los materiales preparados, que se tendrán en cuenta a la hora de la interpretación de los resultados de catálisis. Así mismo, algunas de las diferencias encontradas en las propiedades fisicoquímicas de los materiales son achacables a la topología por sí misma, por lo que deben ser consideradas de dicho modo.

Así, una vez sintetizados y caracterizados los materiales con las cuatro topologías seleccionadas, se llevó a cabo su estudio catalítico utilizando el equipo de reacción *SARA-2 Topsøe*, descrito en el Capítulo 3, Sección 3.5.1.2. Para alcanzar el objetivo

principal del capítulo, y evaluar la influencia de la forma y las dimensiones de los canales y cavidades de los catalizadores en su comportamiento en el proceso, se analizaron simultáneamente los productos de reacción y las moléculas retenidas en el interior de los canales y cavidades de los catalizadores. Además, los catalizadores se ensayaron a distintos tiempos de contacto, de manera que su comportamiento pueda asociarse de algún modo a un modelo cinético de desactivación [8].

8.2.2.2. Estabilidad y tiempo de vida de los catalizadores

En principio, se ha comparado el tiempo de vida de los cuatro catalizadores empleando cuatro velocidades espaciales diferentes (Fig.8.25). Como era de esperar inicialmente, los catalizadores presentan tiempos de vida más cortos cuando los test catalíticos se llevan a cabo con mayores velocidades espaciales. Aun así, incluso cuando los test catalíticos se llevan a cabo con la menor velocidad espacial (0.35 h^{-1} en este caso), la rápida desactivación de los catalizadores unida al largo tiempo de análisis (unos 30 minutos), hacen que la resolución temporal de las curvas de desactivación sea demasiado baja. Así, no en todos los casos puede hacerse un estudio riguroso del comportamiento catalítico a distintas velocidades espaciales. Fijándose en las curvas correspondientes a los experimentos realizados con un valor de velocidad espacial más bajo, se comprueba que los materiales SAPO-35, SAPO-56 y STA-7 presentan curvas de desactivación con una forma similar en las que la conversión decae rápidamente tras un periodo inicial más o menos largo durante el que se mantienen tasas de conversión de oxigenados cercanas al 100% (Fig.8.25). Por otra parte, cuando la reacción MTO se ensaya utilizando SAPO-42 como catalizador, la curva de desactivación obtenida es distinta. En primer lugar no hay un periodo a conversión 100%, sino una progresiva pérdida de actividad desde tiempos de reacción cortos que termina en una etapa final con en torno a un 10% de conversión residual (Fig. 8.25). El comportamiento de los tres primeros catalizadores es comparable al del ampliamente estudiado SAPO-34, en el que se considera que la desactivación tiene lugar por la incorporación de moléculas de metanol a los hidrocarburos pesados formados en el interior del material. Sin embargo, en el caso del SAPO-42, el comportamiento es totalmente distinto, siendo más bien asociable a un patrón de desactivación causada por los propios productos.

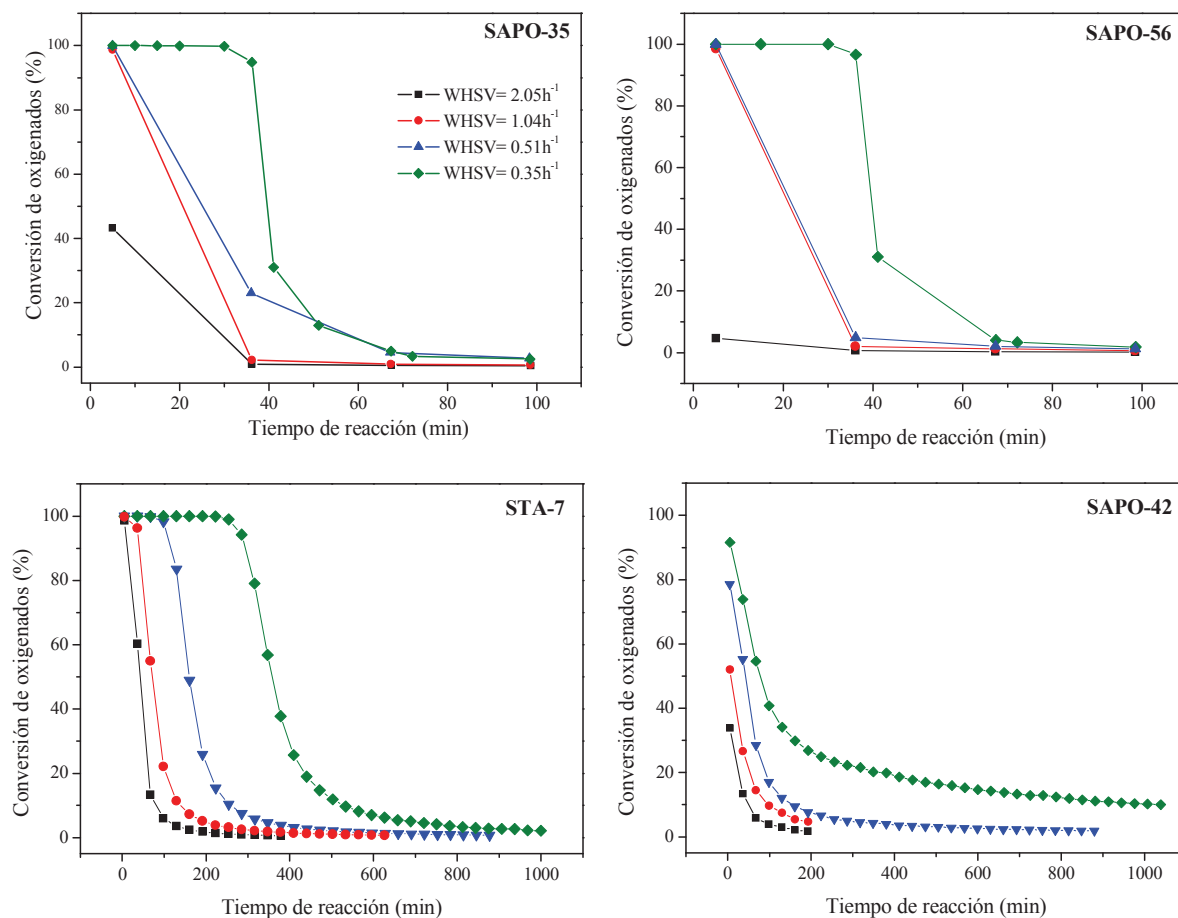


Figura 8.25. Conversión de oxigenados sobre cada uno de los catalizadores ensayados a cuatro velocidades espaciales en cada caso. Comparación del tiempo de vida y las curvas de desactivación en cada caso.

Comparando directamente las curvas de desactivación obtenidas con cada uno de los catalizadores, se observa que el STA-7 tiene un tiempo de vida más largo que el SAPO-35 o el SAPO-56. Además, la pendiente de la curva de desactivación en el caso del STA-7 es menor que las obtenidas en el caso del SAPO-35 o el SAPO-56, lo que podría interpretarse como una desactivación más lenta del STA-7 (a la hora de comprar las pendientes es necesario tener en cuenta la diferencia de escala que existe en las gráficas que se presentan en la Figura 8.25). La mayor estabilidad del STA-7 en la reacción podría tener su origen en sus características topológicas. Teniendo en cuenta las diferencias estructurales de las muestras, podría plantearse que en el SAPO-35, la rápida desactivación observada se debe a su estructura bidireccional. La difusión en un material con estructura bidireccional se dificulta con respecto a uno tridireccional. Además las cavidades levinita sólo poseen tres ventanas de entrada a su interior, por lo que la estructura resulta más fácilmente bloqueable por moléculas

voluminosas. Por otra parte, el SAPO-56, a pesar de tener canales en tres direcciones en su estructura, también sufre una desactivación sorprendentemente rápida. En este caso, las amplias cajas *aft* presentes en la estructura del SAPO-56 combinadas con los estrechos canales de dicho material, pueden considerarse los responsables de su rápida pérdida de actividad (Fig.8.25). Las cajas *aft* son suficientemente grandes como para albergar moléculas orgánicas realmente voluminosas. Así, no existiría impedimento estérico para la formación de poliaromáticos desde tiempos de reacción cortos. Además, los estrechos canales de ocho miembros del SAPO-56 (con un diámetro menor que los otros tres catalizadores comparados) dificultan la difusión de los productos de reacción, propiciando que dichos productos queden retenidos en el interior del material un tiempo suficientemente largo como para que puedan evolucionar formando moléculas demasiado voluminosas como para poder difundir al exterior del catalizador. Así, la combinación de cavidades de gran tamaño con canales estrechos hace que el SAPO-56 resulte un material fácilmente desactivable en el proceso MTO. Contrariamente, las cavidades del STA-7, de menor tamaño que las del SAPO-56, y sus canales más anchos hacen que el STA-7 posea una estructura más abierta, de manera que la difusión se ve facilitada evitándose que los productos de reacción permanezcan en el interior del catalizador un tiempo suficiente como para formar los derivados voluminosos que podrían causar una desactivación prematura. En el caso del SAPO-42, al ser el patrón de desactivación, y por tanto la forma de la curva de conversión vs tiempo de reacción, tan diferente a la de los otros tres materiales, es difícil comparar la estabilidad. Para hacer una comparación más fiable, puede recurrirse a los cálculos de capacidad de conversión, de manera que se lleve a cabo un estudio más cuantitativo de la estabilidad relativa de los materiales.

Los valores de capacidad de conversión de los materiales se obtienen a partir del área bajo la curva de conversión frente a tiempo de reacción y se recogen en la Tabla 8.12. En el caso del SAPO-35 y del SAPO-56, sólo puede calcularse con cierta exactitud la capacidad de conversión para el experimento llevado a cabo con la velocidad espacial más baja, debido a la escasa resolución temporal de las curvas de mayores velocidades espaciales, que hacen que no sea posible realizar una integración realista. En las mejores condiciones, los catalizadores convierten como mucho $2.3\text{g}_{\text{MeOH}}/\text{g}_{\text{Cat}}$, lo cual es un valor pequeño en comparación con otros materiales en el mismo proceso. Esto es debido en parte al gran tamaño de los cristales de los catalizadores. El SAPO-35 y el SAPO-56 tienen valores de capacidad de conversión similar a $\text{WHSV}=0.35\text{h}^{-1}$, por lo que podrían considerarse igualmente estables en el proceso. Aun así, a la vista de los gráficos de conversión vs tiempo de reacción de los

experimentos llevados a cabo con velocidades espaciales más altas (Fig.8.25), se sabe que SAPO-35 es más activo en el proceso, dado que presenta un mayor valor de conversión a tiempo inicial. Para los catalizadores STA-7 y SAPO-42, que tienen una resolución temporal relativamente buena a todos los valores de velocidad espacial probados, la capacidad de conversión aumenta al disminuir la velocidad espacial (Tabla 8.12).

Tabla 8.12. Capacidad de conversión acumulada de los distintos catalizadores en los ensayos a diferentes velocidades espaciales.

Muestra	Capacidad de conversión gMeOH/gCatalizador			
	2.05 h ⁻¹	1.04 h ⁻¹	0.51 h ⁻¹	0.35 h ⁻¹
SAPO-35	-	-	-	0.35
SAPO-56	-	-	-	0.32
STA-7	1.62	1.47	1.54	2.31
SAPO-42	0.54	0.55	0.66	1.30*

**La capacidad de conversión se define como los gramos de metanol que se convierten en productos por gramo de catalizador hasta la desactivación del mismo. En caso del SAPO-42 a la velocidad espacial más baja, teniendo en cuenta que mantiene un 10% de conversión residual, la capacidad de conversión se ha calculado entre 100 y 10%.*

Considerando el modelo de desactivación propuesto para el proceso MTO por Janssens y colaboradores en 2013 [8], la desactivación es directamente proporcional a la conversión de metanol. Así, asumiendo que la reacción es autocatalítica, el tiempo de reacción cuando la conversión es del 50% debería ser proporcional al tiempo de contacto. De hecho, en dicho modelo se propone que la desactivación viene definida por la pendiente de dicho ajuste lineal. Así, la constante de desactivación (a) puede calcularse a partir de la pendiente de la recta de ajuste lineal teniendo en cuenta que la pendiente es $1/a$. De nuevo dicho cálculo sólo puede hacerse de manera rigurosa para el STA-7 y el SAPO-42, dada la mayor resolución temporal de sus curvas de desactivación. En dichos materiales, las constantes de desactivación calculadas a partir de la pendiente de los ajustes lineales son: $a = 15.15$ para el STA-7 y $a = 52.63$ para el SAPO-42. La diferencia en las constantes de desactivación refleja una mayor estabilidad del STA-7, lo que refuerza las observaciones de los cálculos de capacidad de conversión, confirmando una menor estabilidad del SAPO-42 en el proceso (Fig.8.26).

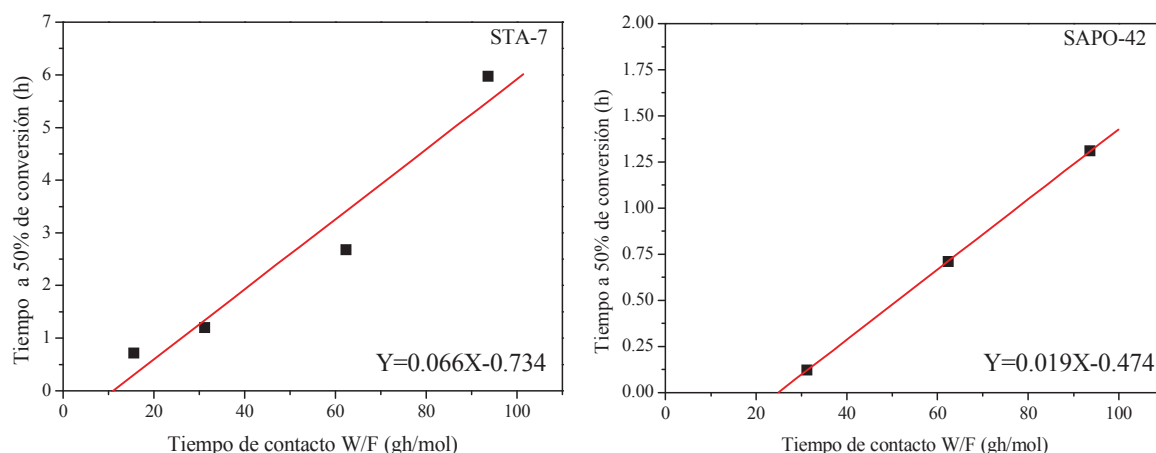


Figura 8.26. Tiempo a 50% de conversión como función del tiempo de contacto (W/F). Los coeficientes de correlación del ajuste lineal son: $R=0.971$ para el STA-7 y $R=0.999$ para el SAPO-42.

8.2.2.3. Selectividad a productos

Para el estudio de la selectividad a los distintos productos de reacción se comparan los ensayos catalíticos llevados a cabo con una velocidad espacial de 0.35 h^{-1} de manera que la resolución temporal de las curvas sea mayor, y la comparación de los catalizadores se facilite. Dado que todos los catalizadores seleccionados para su estudio son silicoaluminofosfato de poro pequeño (con anillos de máximo ocho miembros), los principales productos obtenidos son olefinas de cadena corta (C2-C4).

Cuando la reacción se lleva a cabo sobre SAPO-35, SAPO-56 o STA-7, las selectividades a los distintos productos varían con el tiempo de reacción (Fig.8.27). Sin embargo, cuando se lleva a cabo la reacción sobre SAPO-42, las selectividades a los distintos productos obtenidos se mantienen constantes con el tiempo de reacción (después de una etapa de iniciación en la que se forma la reserva de hidrocarburos), comportamiento que es típicamente observado en catalizadores que se desactivan por productos (Fig.8.27). Así, se compararán en primer lugar los tres catalizadores en los que las selectividades varían con el tiempo de reacción, y por último el SAPO-42.

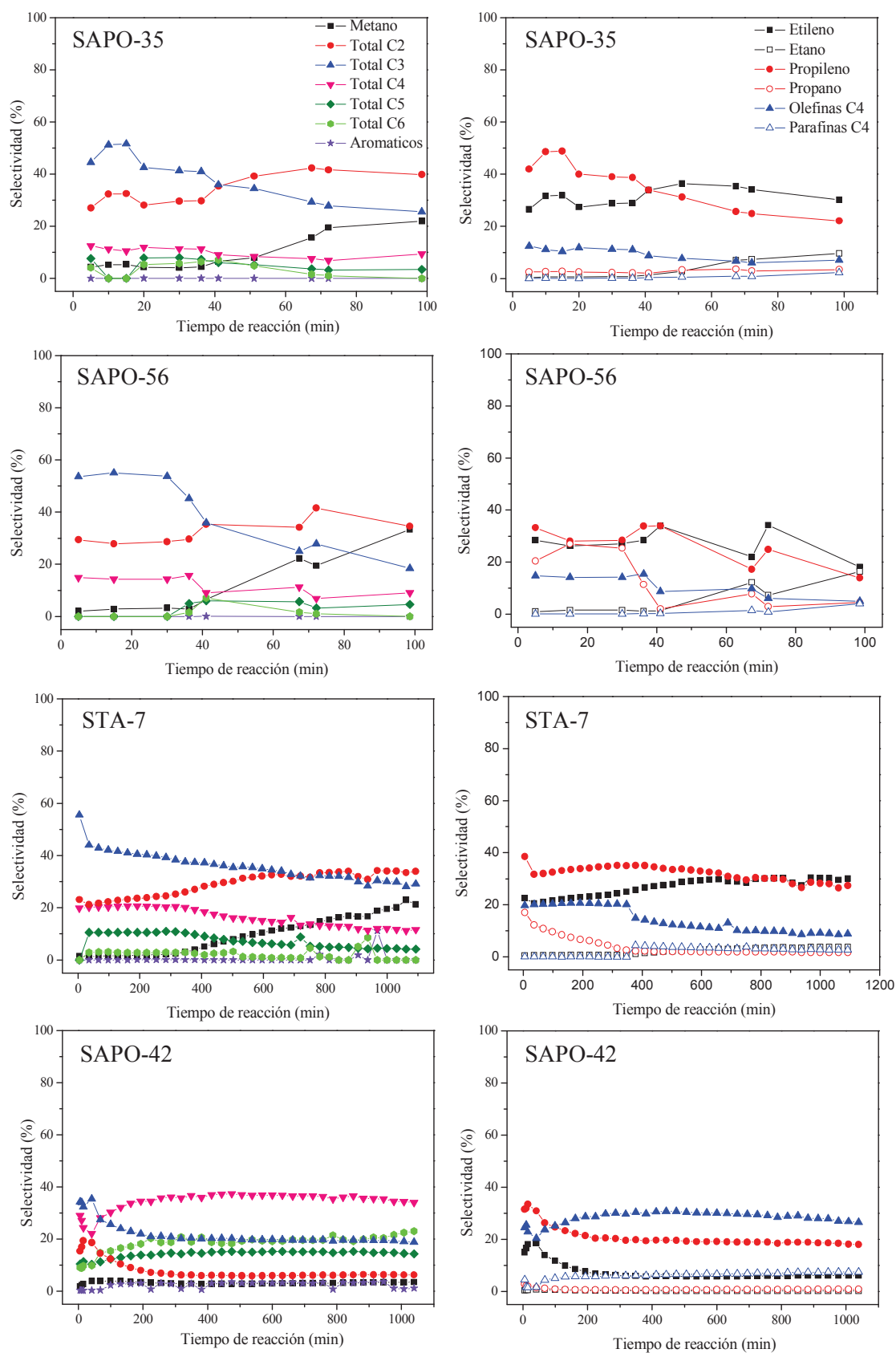


Figura 8.27. Selectividad a los distintos productos vs tiempo de reacción sobre los cuatro catalizadores seleccionados. Condiciones experimentales: 400°C , 0.35h^{-1} , 300mg de catalizador.

En el SAPO-35, SAPO-56 y STA-7 se observa que la selectividad a metano aumenta al aumentar el tiempo de reacción. Dado que la liberación de metano va asociada a la formación de compuestos aromáticos, es lógico que su selectividad aumente al estar el material más desactivado, dado que la desactivación se causa principalmente por la formación de aromáticos en el interior del material. También se observa en los tres casos que la selectividad a etileno aumenta a valores de conversión bajos, lo cual es lógico ya que al estar parcialmente bloqueados los accesos del catalizador, la difusión de los compuestos más voluminosos se ve dificultada, de manera que la proporción de etileno en la corriente de salida aumenta. Dicha observación también puede asociarse con que a bajas tasas de conversión, dado que hay más cantidad de aromáticos formados, se favorezca el ciclo aromático al que va asociada la formación de etileno [4]. En cualquier caso, se ha probado anteriormente que la relación etileno/propileno aumenta al aumentar el tiempo de reacción, de manera que la tendencia observada va en la misma línea que los experimentos anteriores [29].

Centrando la atención en la distribución de productos obtenida con SAPO-35 como catalizador, se observa que durante la etapa inicial de la reacción, la forma de la curva de selectividad de los hidrocarburos C5 es contraria a la de etileno y propileno (Fig.8.27). Esto sucede principalmente a tiempos de reacción cortos, por lo que puede postularse que para elevados valores de conversión, las olefinas C2-C3 se forman a partir de hidrocarburos C5 [32]. Pasados 30 minutos de reacción, la formación de etileno y propileno parece dejar de estar asociada con los hidrocarburos C5. Aun así, las olefinas C2-C3 son los principales productos que se obtienen a cualquier valor de conversión, pudiendo considerarse cualquier otro producto, minoritario.

Del mismo modo, teniendo en cuenta su estrecho diámetro de poro, etileno y propileno son los productos principales cuando se emplea el SAPO-56 como catalizador en el proceso (Fig.8.27). Sin embargo, la selectividad a propano es sorprendentemente alta. Dicho producto va asociado a la formación de compuestos aromáticos. Típicamente, se forma trimetilbenceno a partir de etileno, liberándose etano en dicho proceso. El hecho de que el SAPO-56 (con topología de tipo AFX) tenga cajas de gran tamaño permite la formación de aromáticos de varios anillos en su interior. Por otra parte, dado que los canales del SAPO-56 son considerablemente estrechos, la difusión de los productos de reacción se dificulta, favoreciendo que dichos productos queden retenidos en el interior del material, evolucionando para formar otros más voluminosos, que son presumiblemente los causantes de la desactivación.

En el caso del STA-7 tiene lugar un fenómeno similar pero sensiblemente más moderado. Las cavidades del STA-7 son grandes, pero al ser los canales de dicho material más anchos, la difusión de los productos se facilita y la formación prematura de aromáticos es menor (Fig.8.27). La principal diferencia observada comparando el STA-7 con el resto de los catalizadores es que cuando la reacción tiene lugar sobre STA-7, la selectividad a olefinas C4 es notablemente más alta. Esto viene derivado de la selectividad de forma del material. Al tener éste poros más anchos, se permite la difusión de moléculas más voluminosas, aumentando así la selectividad a compuestos C4 en comparación con las olefinas C2-C3. Tal y como se observa generalmente, la selectividad a propileno y butenos disminuye al aumentar el tiempo de reacción, mientras que la cantidad de etileno aumenta, siguiendo la misma tendencia observada anteriormente (Fig.8.27).

Finalmente, en el caso del SAPO-42, tal y como se ha indicado previamente, la selectividad a los distintos productos no varía con el tiempo de reacción una vez superada una etapa de iniciación (Fig.8.27). Además, dicho material produce un amplio espectro de hidrocarburos, entre los cuales hay cantidades considerables de compuestos C5 y C6. Esto puede ser de nuevo atribuido al hecho de que el SAPO-42 tenga canales más anchos. De esa manera, los principales productos de reacción son olefinas C4. De hecho, puede relacionarse la selectividad a olefinas C4 con el diámetro de poro del material. Así, si el diámetro de las ventanas de acceso a las cavidades de los materiales varía según: SAPO-42 > STA-7 > SAPO-35 > SAPO-56, la selectividad a olefinas C4 sigue esa misma tendencia. Además, cuando se emplea SAPO-42 como catalizador del proceso, no se producen cantidades considerables de etileno ni de aromáticos, por lo que podría postularse que, en dicho material, en el mecanismo de reacción el ciclo de los aromáticos no está favorecido en las condiciones de reacción.

8.2.2.4. Caracterización de los compuestos orgánicos retenidos en el interior de los catalizadores.

De alguna manera, el estudio de la selectividad a productos obtenida con cada uno de los catalizadores no es completo dado que existe una gran cantidad de compuestos formados que no pueden difundir al exterior, de manera que quedan retenidos en el interior de los catalizadores sin ser detectados en la corriente de salida. Algunos de los compuestos orgánicos ocluidos en el interior de los catalizadores tienen un papel como

moléculas activas en el ciclo autocatalítico, mientras que otros son inactivos. Estas últimas moléculas contribuyen al bloqueo y la desactivación de los catalizadores, considerándose coque interno. Para poder elucidar el tipo de desactivación que tiene lugar en cada caso y dar una explicación razonada a la distribución de productos obtenida, es necesario el estudio simultáneo de los productos de reacción y de los compuestos retenidos en el interior de los catalizadores. Con este fin, las reacciones fueron interrumpidas a distintos tiempos de reacción y se analizaron los hidrocarburos atrapados en los catalizadores. En primer lugar se identificaron las moléculas formadas por análisis de GC-MS. Para ello es necesario disolver el catalizador y extraer las moléculas orgánicas retenidas siguiendo el procedimiento detallado en la parte experimental (Capítulo 3, Sección 3.5.4). Además, la cantidad de coque y el efecto del mismo en el bloqueo de los poros del catalizador se han estudiado por análisis térmico gravimétrico (ATG) y medidas de adsorción-desorción de nitrógeno respectivamente.

El color del catalizador parcialmente desactivado varía dependiendo de la altura del lecho catalítico, lo que sugiere que, como se ha observado en otros casos previos [10], la composición y la cantidad de moléculas retenidas en los catalizadores no es constante a lo largo del lecho (Fig.8.28). Existe una primera fracción del lecho que se asocia a la parte en la que tiene lugar el equilibrio entre metanol y dimetil éter, en la que el catalizador mantiene su color blanquecino original. A dicha fracción le sigue una parte del lecho más o menos ancha dependiendo del tiempo de reacción en la que el catalizador es de color oscuro negruzco y que corresponde con la parte desactivada. Por último, hay una fracción final de color gris, marrón o verdoso correspondiente a la parte autocatalítica del lecho (Fig.8.28). A pesar de la existencia de las tres fracciones mencionadas, en este caso se hará un estudio de la composición y la cantidad de coque global. Dado que se considera que la desactivación en zeotipos formados por cavidades se causa principalmente por el crecimiento excesivo de moléculas poliaromáticas en el interior de las cavidades, más que por la deposición de coque de tipo grafitico en la superficie del material, el análisis se dirigirá principalmente a dichas moléculas.

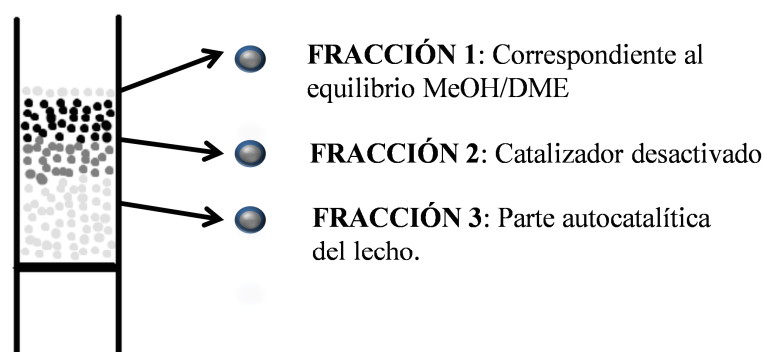


Figura 8.28. Esquema del lecho catalítico. Partes del lecho comúnmente formadas.

El tipo de moléculas formadas en el interior de cada uno de los catalizadores, dependerá fuertemente de su estructura. Es decir, dependiendo del tipo de cavidades y canales presentes en cada uno de los materiales se formarán un tipo de moléculas aromáticas u otro. En todos los casos, el color de las muestras se oscurece a medida que el grado de desactivación de las mismas es mayor.

En el caso concreto del SAPO-35, las muestras son de color grisáceo a negro dependiendo de su grado de desactivación (Fig. 8.29).



Figura 8.29. Imágenes de las muestras de SAPO-35 gradualmente desactivadas. Se indica en cada una de las fotografías el tiempo de reacción al que se interrumpió el ensayo catalítico en cada caso.

Las moléculas confinadas en el interior de las muestras de SAPO-35 gradualmente desactivadas no son, en ningún caso, aromáticos pesados, sino que abunda la presencia de polimetil-bencenos (con entre uno y tres grupos metilo) (Fig. 8.30). Para tiempos largos de reacción, se detectan retenidas en el interior de los poros del SAPO-35, pequeñas cantidades de naftaleno y metilnaftaleno.

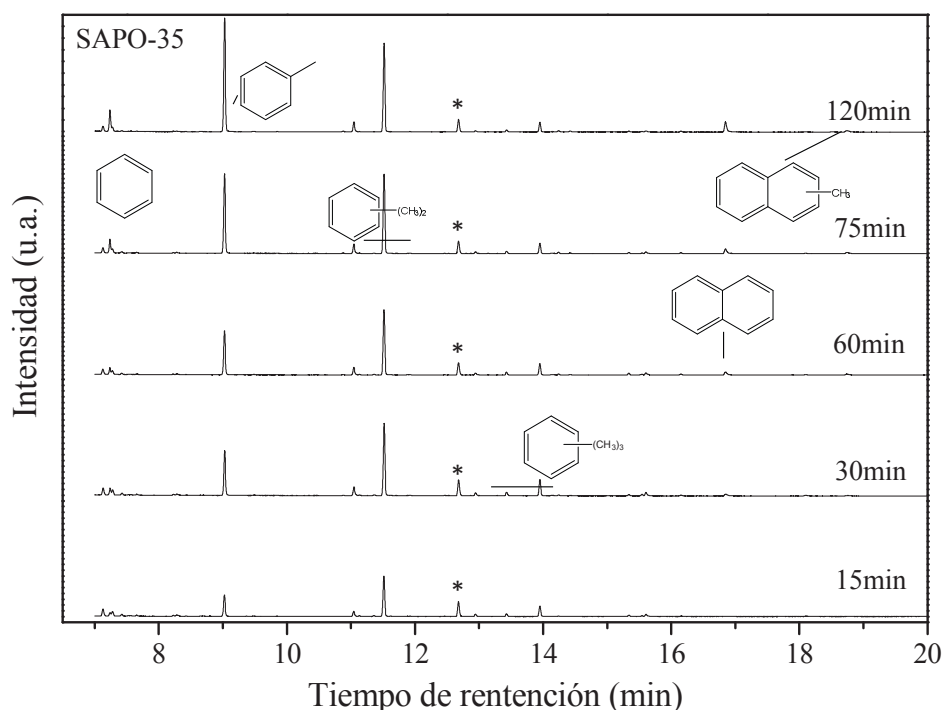


Figura 8.30. Cromatogramas (CG-MS) de los compuestos orgánicos retenidos dentro de SAPO-35 a distintos tiempos de reacción. Los picos marcados con asterisco (*) corresponden al m-clorotolueno, patrón interno añadido al disolvente.

La cantidad de aromáticos formados, tanto de bencenos metilados como de naftaleno o metilnaftaleno aumenta a medida que aumenta el tiempo de reacción. Dadas las observaciones previas, puede considerarse que las pequeñas cajas levinita que forman el SAPO-35 no permitan el crecimiento de moléculas aromáticas de gran tamaño. Sin embargo, la desactivación del material es sorprendentemente rápida teniendo en cuenta la pequeña cantidad de orgánicos voluminosos que se encuentran en su interior. Así, cabe pensar que la desactivación del SAPO-35, lejos de estar relacionada con el crecimiento excesivo de moléculas orgánicas, esté causada por el bloqueo de los canales ejercido por moléculas volátiles que no se detectan en el análisis por GC-MS ya que no están disueltas en el diclorometano empleado para la

extracción de los hidrocarburos del medio de reacción en el que se disgregan los catalizadores usados, sino que escapan a la atmósfera. Dichas moléculas podrían detectarse haciendo, de modo similar, un análisis de los gases retenidos en el interior de los catalizadores gradualmente desactivados. Siguiendo dicho procedimiento, se detecta que durante la reacción se forma una gran cantidad de alcanos volátiles (Fig.8.31), la mayoría de los cuales, sin embargo, no se detectan como productos de reacción en el análisis en línea de la corriente de gas a la salida del reactor, debido a que quedan retenidos en las cavidades del catalizador. Es decir, las pequeñas cajas levinita del SAPO-35 no permiten la formación de poliaromáticos, pero su estructura bidireccional, con sólo tres ventanas por caja, es fácilmente bloqueable incluso por moléculas de menor tamaño como alcanos ramificados.

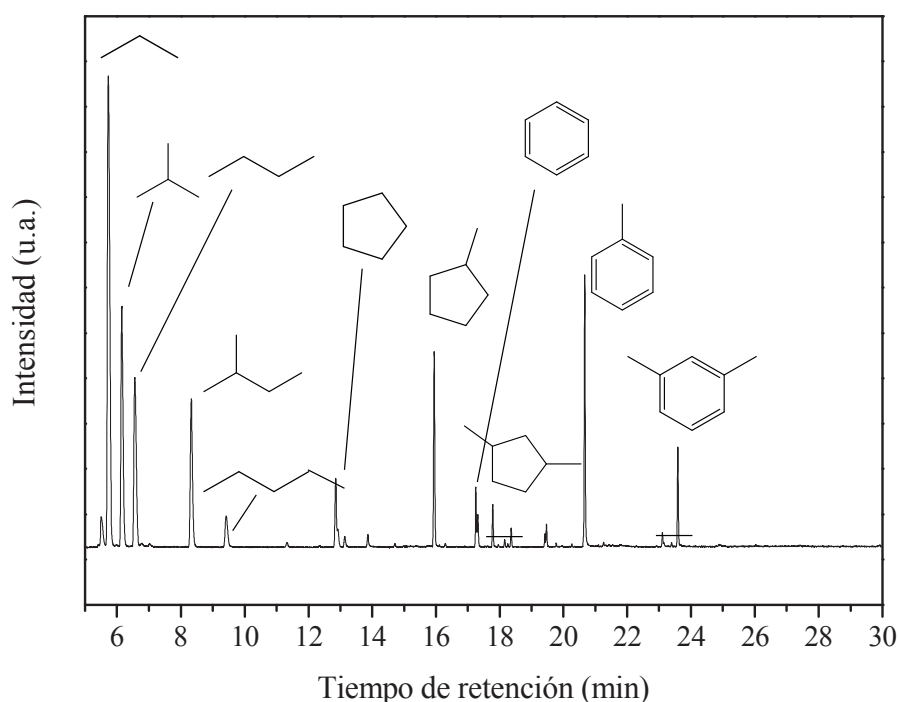


Figura 8.31. Cromatogramas (CG-MS) de los compuestos volátiles retenidos dentro del SAPO-35 desactivado.

Las moléculas retenidas dentro de la estructura porosa del SAPO-56 hacen que las muestras gradualmente desactivadas tengan colores desde marrón claro a negro dependiendo del grado de desactivación de los catalizadores (Fig.8.32). Las grandes cajas aft del SAPO-56 permiten la formación de moléculas orgánicas voluminosas de

hasta cinco anillos aromáticos unidos siempre y cuando sean alargadas igual que lo son las cajas del material. De hecho, los picos principales registrados en el GC-MS del extracto orgánico de las muestras parcialmente desactivadas de SAPO-56 son correspondientes a poliaromáticos incluso desde tiempos de reacción muy cortos (Fig.8.33). La prematura formación de moléculas tan voluminosas es la responsable de la rápida desactivación que sufre el SAPO-56 a pesar de su estructura tridireccional. Dicha desactivación está asociada a la topología. Los análisis de las moléculas retenidas en el interior de los canales y cavidades del SAPO-56 confirman las hipótesis planteadas anteriormente. Las grandes cajas combinadas con los estrechos canales del SAPO-56 hacen que se formen rápidamente moléculas aromáticas muy voluminosas en el interior de los materiales, provocando la rápida desactivación del SAPO-56, así como la elevada selectividad a propano a tiempos cortos de reacción. Aun así, también hay moléculas activas de tipo polimetilbencenos retenidos en el interior del SAPO-56. La cantidad de polimetilbencenos retenidos disminuye al aumentar el tiempo de reacción, mientras que la cantidad de los poliaromáticos aumenta (Fig.8.33). Mediante simulaciones por el método Monte Carlo se puede verificar que, a pesar del gran tamaño de las moléculas encontradas en el SAPO-56, éstas pueden ser alojadas sin dificultad en el interior de las cavidades de este material (Fig.8.34).

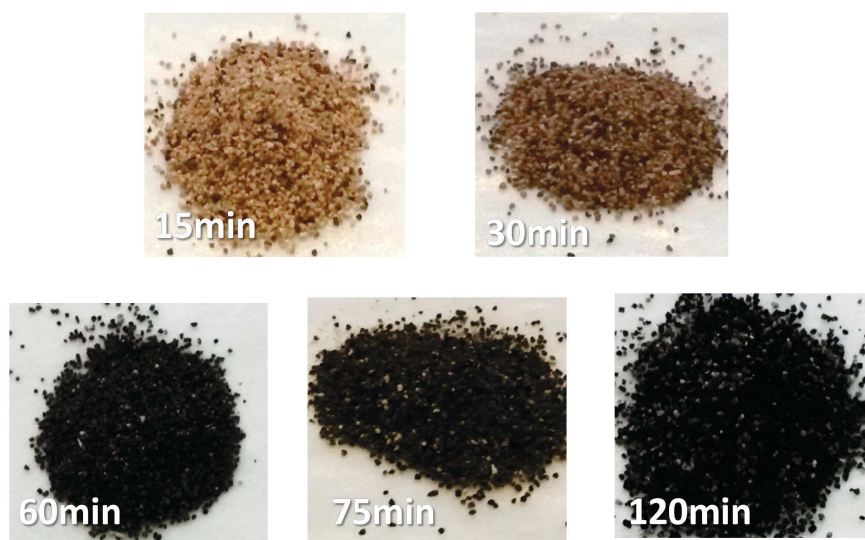


Figura 8.32. Imágenes de las muestras de SAPO-56 gradualmente desactivadas. Se indica en cada una de las fotografías el tiempo de reacción al que se interrumpió el ensayo catalítico.

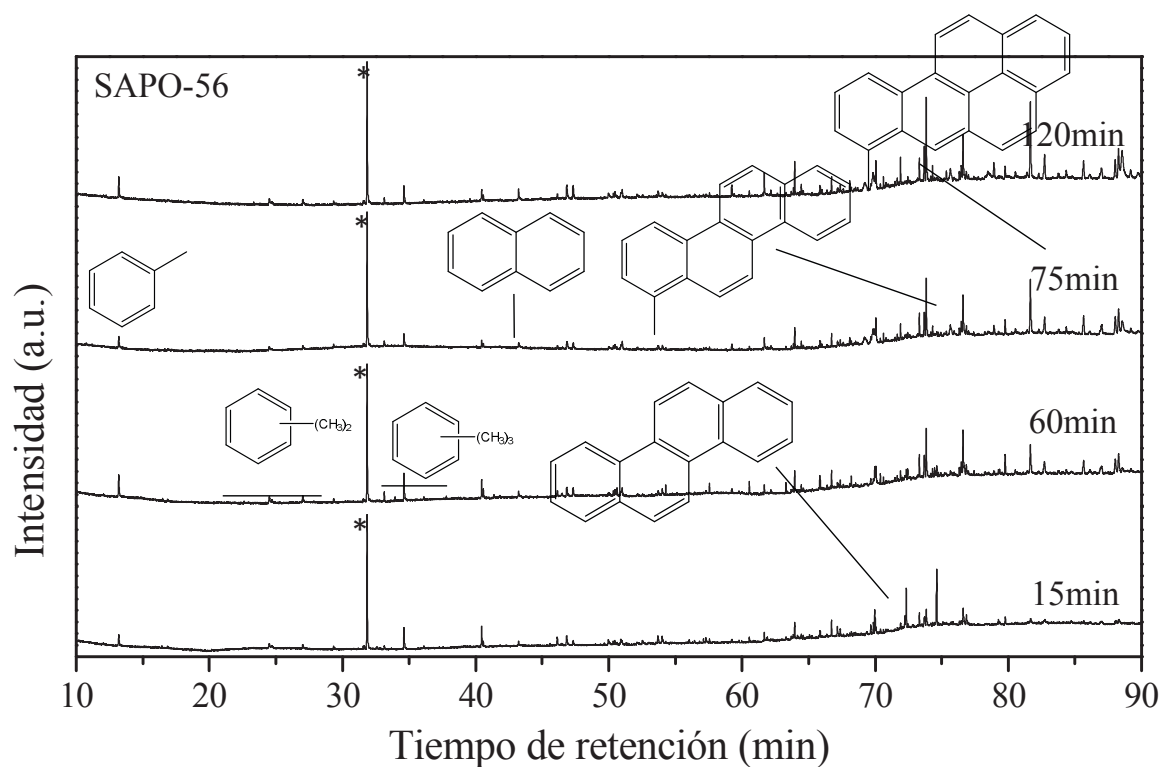


Figura 8.33. Cromatogramas (CG-MS) de los compuestos orgánicos retenidos dentro de SAPO-56 a distintos tiempos de reacción. *Picos correspondientes al m-clorotolueno añadido como patrón interno al disolvente.

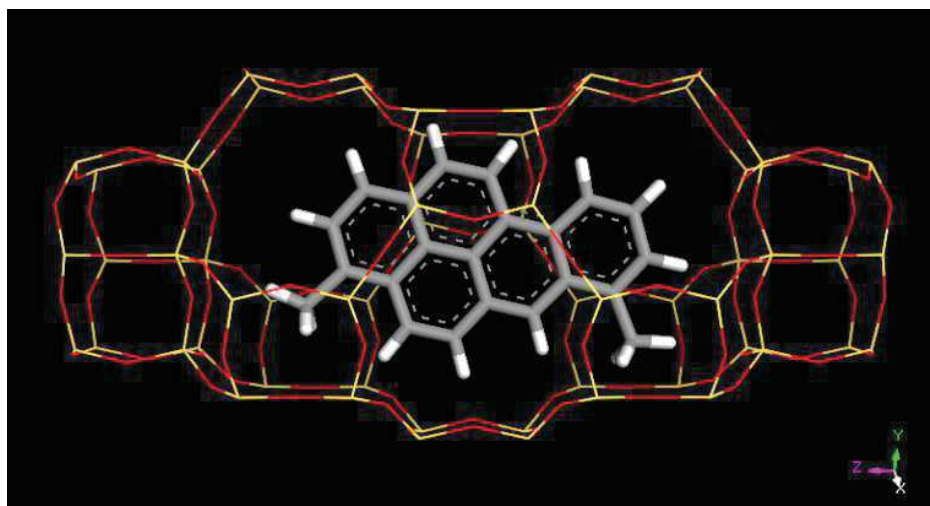


Figura 8.34. Modelo molecular de una de las moléculas identificadas entre los productos retenidos en el interior del SAPO-56 localizada en la caja aft de dicho material.

En el caso del STA-7, los compuestos orgánicos retenidos a distintos tiempos de reacción son muy variados. Dichos compuestos proporcionan a las muestras de los catalizadores un color negro verdoso (Fig.8.35).



Figura 8.35. Imágenes de los materiales gradualmente desactivados.

A tiempos de reacción cortos, los principales productos de reacción son polimetilbencenos con un número de metilos de entre uno y seis. La cantidad de dichos compuestos, activos en la reacción autocatalítica, va disminuyendo gradualmente a medida que el catalizador se desactiva, a pesar de que los polimetilbencenos se encuentran en el material a cualquier tasa de conversión (Fig.8.36). Pasados 60min de reacción empiezan a detectarse pequeñas cantidades de compuestos poliaromáticos. La intensidad de los picos correspondientes a dichos compuestos poliaromáticos aumenta progresivamente hasta que se convierten en los picos principales a tiempos largos, cuando el catalizador está severamente desactivado (Fig.8.36). Aun así, una vez comenzada la desactivación del material, la distribución de moléculas de coque encapsuladas no varía demasiado con el tiempo de reacción. El STA-7 se desactiva claramente por la deposición de moléculas demasiado voluminosas como para difundir. A diferencia de lo observado en el SAPO-56, en el STA-7 el crecimiento excesivo de las moléculas y la formación de poliaromáticos tiene lugar lentamente a medida que el catalizador se desactiva.

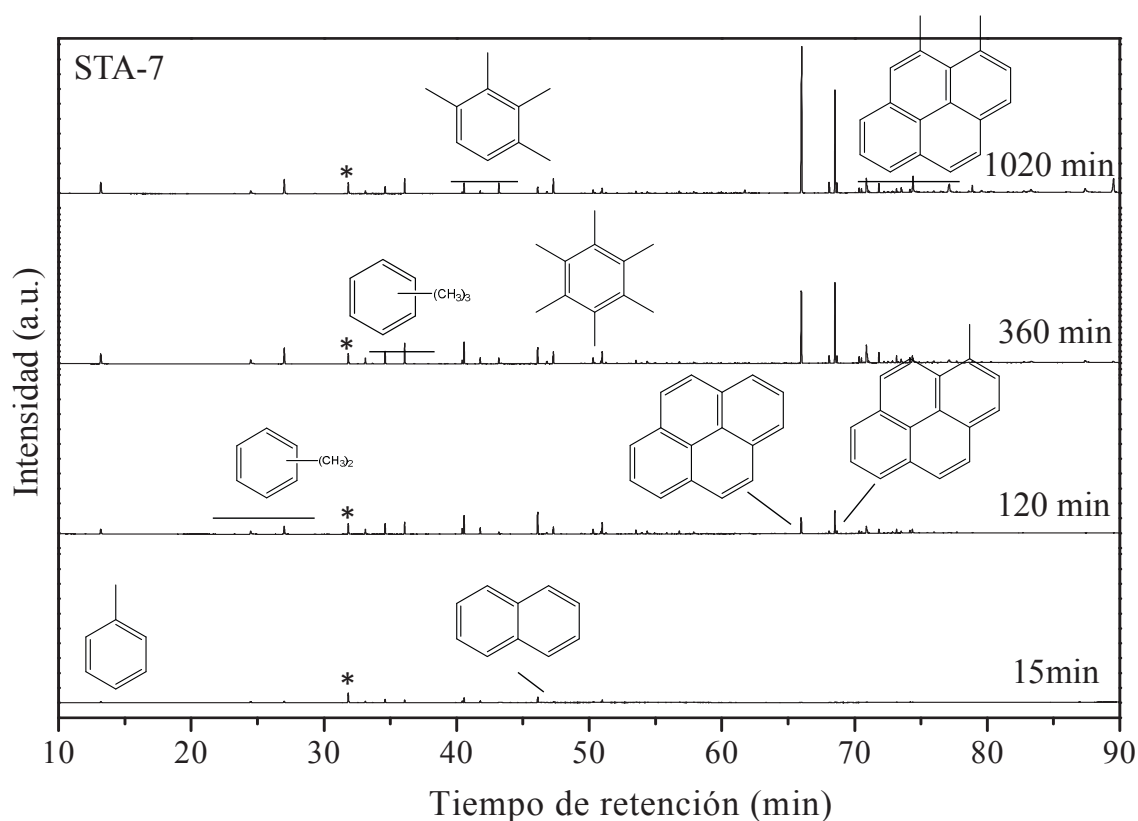


Figura 8.36. Cromatogramas GC-MS de las muestras de SAPO-42 gradualmente desactivadas. *Picos correspondientes al patrón interno (m-clorotolueno).

A pesar de que las cajas del STA-7 también son suficientemente grandes como para albergar moléculas realmente voluminosas, los canales de dicho material, más anchos que los del SAPO-56, permiten la difusión de los productos de reacción de manera que no evolucionan para formar moléculas de mayor tamaño hasta que el catalizador está parcialmente desactivado y la difusión se dificulta.

Como en el caso del SAPO-56, se comprobó por simulaciones por el método Monte Carlo que las moléculas más voluminosas encontradas en el interior de los materiales parcialmente desactivados pueden estar, efectivamente, atrapadas en el interior de las cavidades del STA-7 (Fig.8.37)

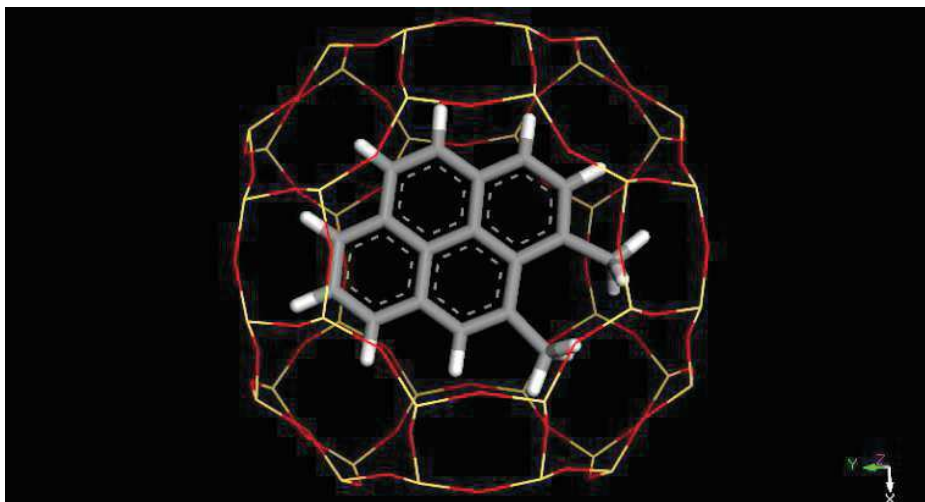


Figura 8.37. Modelo molecular de una de las moléculas más voluminosas identificadas entre los productos retenidos en el interior de STA-7 localizada en la cavidad de este zeotipo.

Tal y como se observaba en los casos anteriores, las muestras de SAPO-42 gradualmente desactivadas van adquiriendo un color paulatinamente más oscuro a medida que la desactivación es más severa (Fig.8.38). De igual modo que sucedía en el caso del STA-7, cuando se emplea SAPO-42 como catalizador los principales productos que se encuentran retenidos en el interior del catalizador a tiempos cortos son de tipo polimetilbenceno, principalmente pentametilbenceno y hexametilbenceno. Es decir, mayoritariamente son moléculas que cumplen un papel activo en el mecanismo de la reacción las que están retenidas en el material a tiempos de reacción cortos. Así mismo, al aumentar el tiempo de reacción, se va formando gradualmente una mayor cantidad de moléculas voluminosas de tipo poliaromáticos en el interior del material, mientras que la cantidad de polimetilbencenos se mantiene constante (Fig.8.39). Son las moléculas más voluminosas las que causan el bloqueo de los poros del catalizador, causando su desactivación.

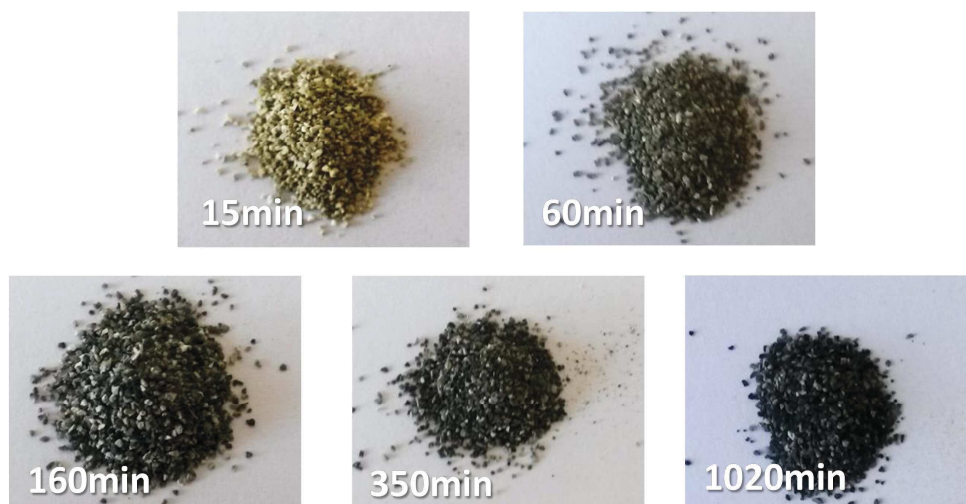


Figura 8.38. Fotografías de las muestras de SAPO-42 gradualmente desactivadas.

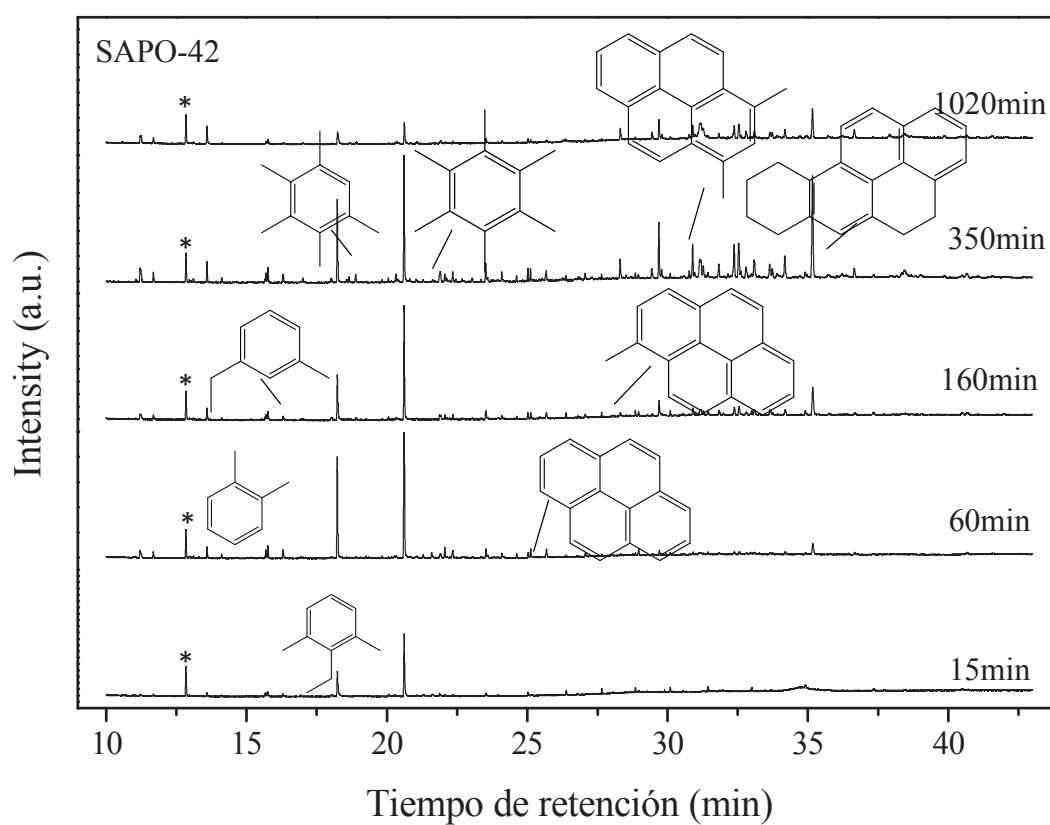


Figura 8.39. Cromatogramas (GC-MS) de las muestras de SAPO-42 gradualmente desactivadas. * Picos correspondientes al m-clorotolueno, añadido como patrón interno.

Una vez identificadas mediante GC-MS el tipo de moléculas retenidas en el interior de los materiales a distintos tiempos de reacción, se cuantificó la cantidad de coque (considerando coque al total de material orgánico retenido) a cada uno de los tiempos de reacción seleccionados. La cantidad total de material oxidable se cuantificó por análisis térmico gravimétrico (TGA), y los cambios en la capacidad de adsorción de los catalizadores causados por el bloqueo parcial de sus poros, por isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno. A partir de dichas medidas, se sabrá cuánto coque se ha formado a cada tiempo de reacción y cómo está dicho coque bloqueando progresivamente los canales y cavidades del catalizador, alterando sus capacidades de adsorción. En la Figura 8.40 se compara la variación tanto en la superficie microporosa como en la cantidad total de material orgánico oxidable retenido a los distintos tiempos de reacción para los cuatro catalizadores estudiados. Es de esperar que los canales de los catalizadores se bloqueen, de manera que se registre una reducción en el valor calculado de superficie microporosa. Del mismo modo, inicialmente se espera una tendencia creciente en la cantidad total de material orgánico oxidable retenido en los catalizadores.

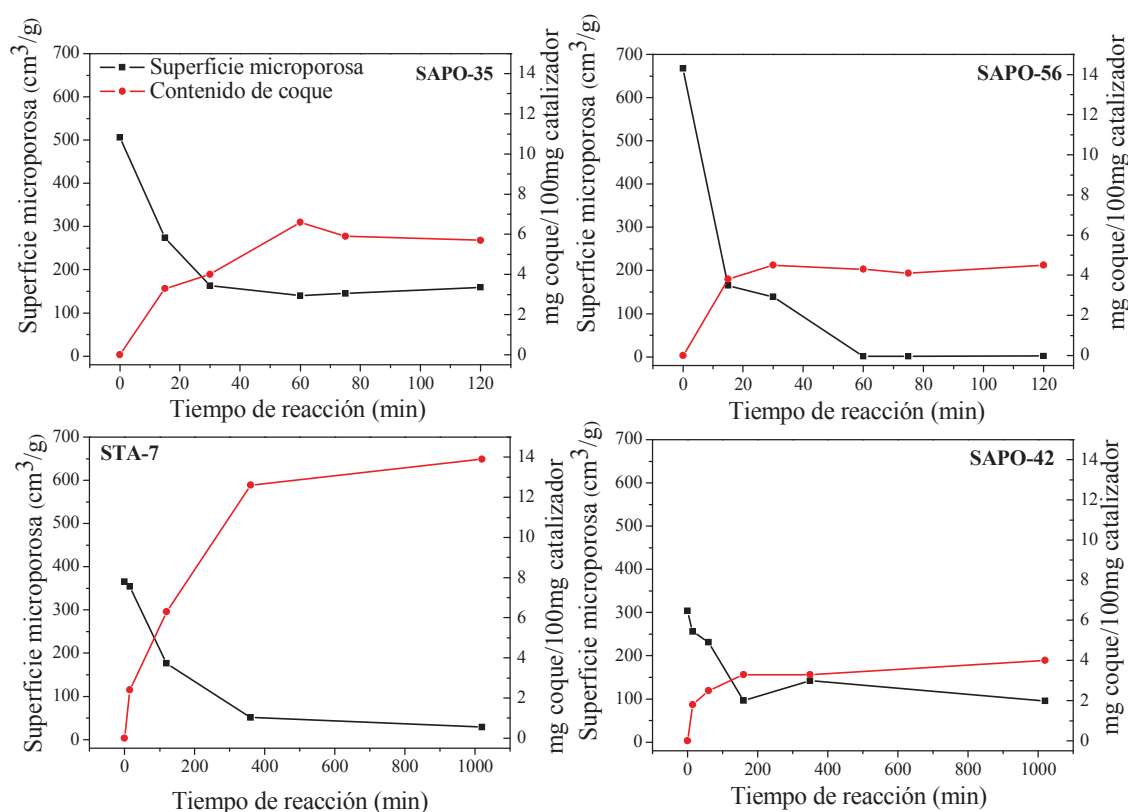


Figura 8.40. Cuantificación de la evolución del contenido orgánico oxidable y de las capacidades de adsorción de los materiales con el tiempo de reacción

En la tabla 8.13, en concreto, se muestran las propiedades texturales y la cantidad de material orgánico acumulada en las muestras gradualmente desactivadas de SAPO-35. En dichas muestras se observa una clara tendencia en la evolución de la superficie microporosa. Hay una reducción gradual hasta 30 minutos de reacción (Fig.8.40), después de los cuales la superficie microporosa se mantiene en valores constantes de en torno a $150\text{m}^2/\text{g}$ a pesar de estar el catalizador totalmente desactivado a los 75 minutos de reacción (Tabla 8.13). La cantidad total de coque formado en el SAPO-35 hasta su completa desactivación es bastante baja. De igual modo que lo que sucedía en el caso de la superficie microporosa, la cantidad de coque evoluciona durante los primeros 60 minutos de reacción, manteniendo posteriormente valores constantes (Fig.8.40). Los compuestos retenidos en el interior del catalizador no son moléculas aromáticas pesadas, sino que son moléculas volátiles pero suficientemente voluminosas como para bloquear la estructura del SAPO-35.

Tabla 8.13. Propiedades texturales y contenido orgánico oxidable de la muestra fresca de SAPO-35 y de las muestras gradualmente desactivadas.

Tiempo de reacción (min)	Contenido orgánico (mg/100mg Cat.)	Área específica (m^2/g)		Volumen de poro (cm^3/g)	
		S. Total	S. Micro	V. Total	V. Micro
Catalizador fresco	0.0	527	506	0.27	0.22
15	3.3	289	274	0.18	0.06
30	4.0	174	163	0.12	0.07
60	6.6	155	140	0.12	0.06
75	5.9	160	145	0.12	0.06
120	5.7	179	159	0.13	0.06

En el caso del SAPO-56 hay una severa disminución inicial en la superficie microporosa del catalizador. En los primeros 15 minutos de reacción la disminución en la superficie microporosa es realmente drástica (Fig.8.40). Posteriormente se registra una estabilización en torno a $160\text{m}^2/\text{g}$ hasta 60 minutos de reacción, a partir de los cuales la superficie microporosa del material se reduce hasta $1\text{m}^2/\text{g}$ (Tabla 8.14). La abrupta disminución inicial va acompañada de la formación de toda la masa de material orgánico ocluido (Fig.8.40). A los 15 minutos se han formado en torno a 4mg de coque por cada 100 mg de catalizador, manteniéndose dicha masa prácticamente constante hasta la total desactivación del catalizador. Dicha observación concuerda con los análisis de GC-MS (Fig.8.33): durante los primeros minutos de reacción se forma una gran cantidad de compuestos pesados (que representan cerca del total de coque formado) a la vez que la capacidad de adsorción del catalizador se ve

drásticamente reducida (Fig.8.40), produciéndose así la rápida desactivación del catalizador. La formación de los aromáticos pesados y la consiguiente disminución en la superficie microporosa va acompañada de un aumento en la selectividad a propano registrada durante los primeros minutos de reacción. Dada la pequeña cantidad de coque formada durante la reacción puede sugerirse que no todos los canales y cavidades del material se llenan de coque durante el proceso de desactivación, sino que quizá solamente lo hacen las cavidades más externas. Así, una vez bloqueada la parte externa, el interior del material poroso queda inaccesible, de manera que la superficie microporosa disminuye muy rápidamente y, una vez bloqueadas las cavidades más cercanas a la superficie del material, no se forma una mayor masa de coque dado que los reactivos no pueden acceder fácilmente al interior del material, ni los productos pueden difundir.

Tabla 8.14. Propiedades texturales y contenido orgánico oxidable de la muestra fresca de SAPO-56 y de las muestras gradualmente desactivadas.

Tiempo de reacción (min)	Contenido orgánico (mg/100mg Cat.)	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)	
		S. Total	S. Micro	V. Total	V. Micro
Catalizador fresco	0.0	691	668	0.34	0.29
15	3.8	176	165	0.11	0.07
30	4.5	149	139	0.09	0.06
60	4.3	9	1	0.03	0
75	4.1	9	1	0.03	0
120	4.5	11	2	0.03	0

En la Tabla 8.15 se recogen los valores de superficie específica y volumen de poro así como la evolución de la cantidad de coque formado en los catalizadores STA-7 gradualmente desactivados. En este caso, la superficie microporosa disminuye paulatinamente con el tiempo de reacción a la vez que aumenta la cantidad de coque formada hasta alcanzar un valor de unos 14 mg de coque por cada 100 mg de catalizador (Fig.8.40). El hecho de que se forme una mayor cantidad de coque implica que hay una mayor proporción de material desactivado, lo que indica que una mayor proporción del catalizador ha sido previamente activo en la reacción. Es decir, gracias a que la difusión en el STA-7 es más fácil, una masa mayor de cada uno de los cristales del catalizador ha sido activa en el proceso, de ese modo la desactivación se retarda y la masa de coque formado aumenta lenta y progresivamente hasta alcanzar valores mayores que en los catalizadores en los que la desactivación es rápida y las cavidades externas se bloquean bruscamente en los primeros minutos de la reacción.

Tabla 8.15. Propiedades texturales y contenido orgánico oxidable de la muestra fresca de STA-7 y de las muestras gradualmente desactivadas.

Tiempo de reacción (min)	Contenido orgánico (mg/100mg Cat.)	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro(cm ³ /g)	
		S. Total	S. Micro	V. Total	V. Micro
Catalizador fresco	0.0	401	365	0.43	0.29
15	2.4	397	354	0.31	0.16
120	6.3	203	175	0.19	0.07
360	12.6	72	48	0.13	0.02
1020	13.9	52	32	0.14	0.02

Aunque se va reduciendo poco a poco, los catalizadores SAPO-42 mantienen una importante proporción de la superficie microporosa incluso a tiempos de reacción relativamente largos (Tabla.8.16). Hay un primer aumento en la cantidad de coque formada hasta en torno a 3.5% después de unos 200 minutos de reacción, pasados los cuales no se aprecia un aumento remarcable en la cantidad de coque retenida en el interior de los materiales (Fig.8.40). Esto sugiere que las moléculas de aromáticos voluminosos formados en el interior de los materiales no crecen por la incorporación de nuevas moléculas de metanol sino por la combinación de productos de reacción, de manera que el balance de materia orgánica en el interior de sólido inorgánico microporoso permanece constante.

Tabla 8.16. Propiedades texturales y contenido orgánico oxidable de la muestra fresca de SAPO-42 y de las muestras gradualmente desactivadas.

Tiempo de reacción (min)	Contenido orgánico (mg/100mg Cat.)	Área específica (m ² /g)		Volumen de poro(cm ³ /g)	
		S. Total	S. Micro	V. Total	V. Micro
Catalizador fresco	0.0	343	304	0.36	0.13
15	1.8	297	257	0.30	0.11
60	2.5	270	232	0.29	0.10
160	3.3	148	97	0.32	0.04
350	3.3	198	143	0.32	0.06
1020	4.0	149	96	0.35	0.04

Teniendo en cuenta la relativa flexibilidad de las redes zeolíticas y a la vista del gran tamaño de las moléculas de coque formadas en el interior del SAPO-56 y del STA-7, cabe esperar que las cajas de dichos materiales se deformen adaptándose a la forma de las moléculas que albergan. En estudios anteriores se ha demostrado que la estructura del SAPO-34 se deforma de acuerdo con las moléculas formadas en su

interior. La deformación de la red del SAPO-56 y el STA-7 se estudió en el Grupo de Catálisis de la Universidad de Oslo por difracción de rayos X en polvo utilizando las muestras gradualmente desactivadas. En primer lugar se estudia la variación de los parámetros de red a y c . En el SAPO-56, las cavidades aft se deforman de tal manera que la cavidad se expande unos 0.2\AA en el eje c (Fig.8.41). Además sufre una compresión muy leve en el eje a . Las moléculas que se forman en el interior de las cavidades del SAPO-56 son principalmente alargadas, de manera que presionan la caja de dicho material en la dirección en la que ésta es alargada (c). El STA-7 sufre una expansión de unos 0.1\AA de magnitud en el eje a . Aun así, también se registra una ligera expansión en el eje c en el tamaño de las cajas del STA-7 que, a diferencia de las del SAPO-56, no son alargadas.

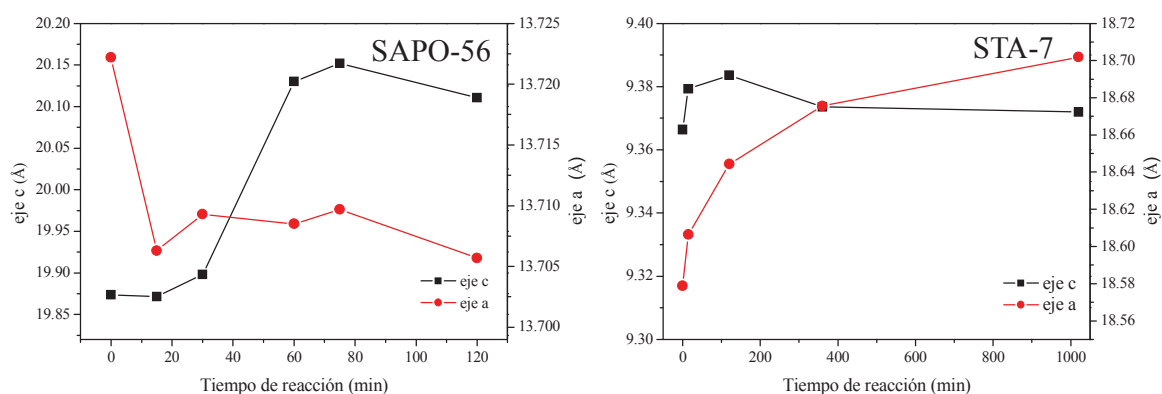


Figura 8.41. Variación de los parámetros de red a y c medidos por difracción de rayos X en los materiales SAPO-56 y STA-7 parcialmente desactivados

La tensión en la red; es decir, la deformación causada por la presencia de las voluminosas moléculas orgánicas en el interior del material, se mide a partir del ensanchamiento de los picos de difracción. La relación de espaciado antes y después de la desactivación en cada uno de los planos se promedia para todo el difractograma; y al ser una proporción, la tensión no tiene unidades. La tensión en el material SAPO-56 aumenta a medida que dicho material se desactiva, ya que sus cavidades están sometidas a la presión ejercida por las moléculas atrapadas en el interior del catalizador. Es sorprendente, sin embargo, observar cómo la muestra recogida después de 15 minutos de reacción presenta una tensión mayor que a tiempos más largos, cuando el catalizador sufre una desactivación más severa (Fig.8.42). Una posible explicación es que la tensión en la red es mayor cuando no todas las cajas están

ocupadas con coque sino que unas están sufriendo expansión y otras no, soportando más la expansión de la cavidad vecina, algo similar a lo representado en la Figura 8.43.

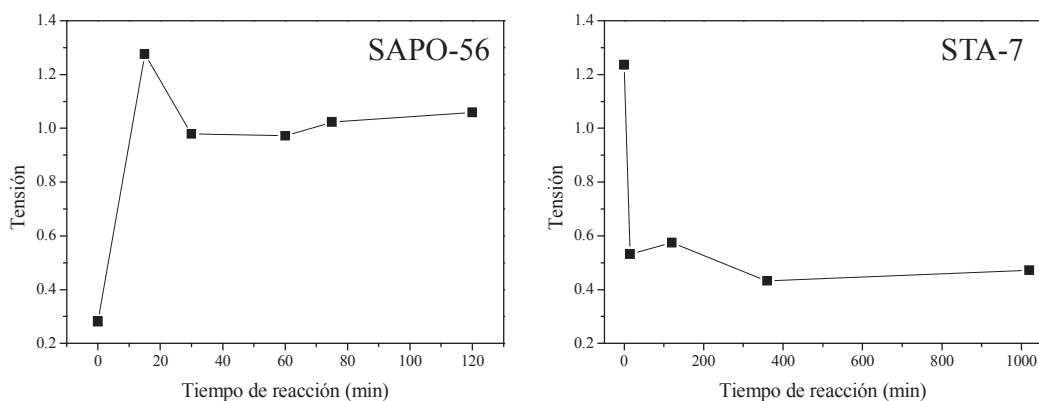


Figura 8.42. Variación de la tensión de red medida por difracción de rayos X en los materiales SAPO-56 y STA-7 parcialmente desactivados.

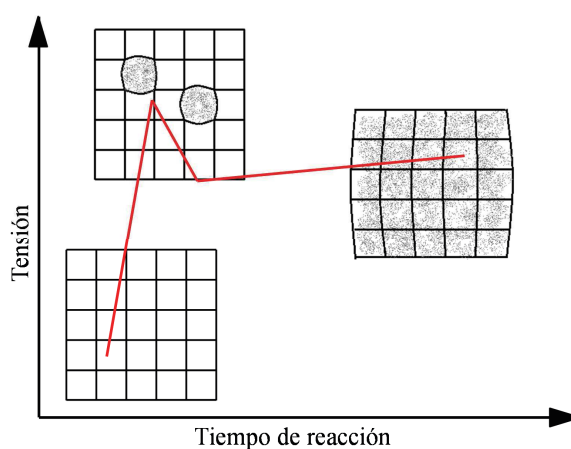


Figura 8.43. Variación de la tensión de red medida por difracción de rayos X en los materiales SAPO-56 y STA-7 parcialmente desactivados.

8.2.2.5. Comportamiento catalítico en comparación con el SAPO-34

Ya que el SAPO-34 es el catalizador más empleado, se ha considerado interesante hacer una comparación sencilla de los resultados de esta tesis con un catalizadores tipo SAPO-34 a pesar de que es complejo hacer comparaciones directas de estabilidad,

desactivación y distribución de productos cuando se emplean para la reacción catalizadores con distinta topología, dado que el comportamiento catalítico puede verse afectado por las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, haciendo que la influencia topológica quede enmascarada. De ese modo, fue necesario seleccionar una muestra de SAPO-34 con unas propiedades fisicoquímicas similares a las de las otras cuatro muestras estudiadas en el capítulo para poder llevar a cabo una comparación directa entre la estabilidad y selectividad de los materiales estudiados y las del SAPO-34. En concreto, se ha seleccionado un catalizador tipo SAPO-34 preparado en nuestro laboratorio y publicado por T. Álvaro-Muñoz y col. (muestra llamada S4 en [33]). Tras el estudio llevado a cabo de las diferencias en el comportamiento catalítico de las cuatro muestras ensayadas y el SAPO-34, considerando su estabilidad y su curva de desactivación en el proceso, las muestras pueden asociarse en tres grupos. Por una parte, el SAPO-35 y el SAPO-56 se desactivan bastante rápidamente, mientras que el SAPO-34 y el STA-7 mantienen tasas de conversión más elevadas durante tiempos de reacción notablemente mayores (Fig.8.44). Finalmente el SAPO-42 tiene un tipo de desactivación completamente diferente. A la vista de las curvas de desactivación puede extrapolarse que, si se lograra preparar un catalizador de tipo STA-7 con propiedades mejoradas (acidez controlada, menor tamaño de cristal,...), dicho catalizador podría ser tan estable en el proceso como lo es el SAPO-34 nanométrico [27, 33], pero con una selectividad mayor a olefinas de cadena más larga como el propeno y las olefinas C4 (Fig. 8.45).

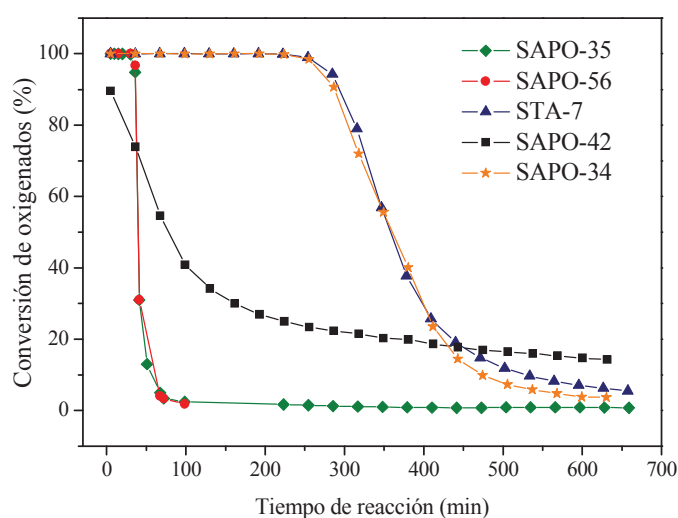


Figura 8.44. Conversión de oxigenados como función del tiempo de reacción utilizando como catalizadores SAPO-35, SAPO-56, STA-7, SAPO-42 y SAPO-34. Condiciones de reacción: 400°C, WHSV=0.35h⁻¹.

La selectividad obtenida a las distintas olefinas puede relacionarse con la topología de los catalizadores. Así, aunque las dimensiones de las cavidades tengan una importante influencia como se ha desarrollado a lo largo del capítulo, es fácilmente relacionable la selectividad a las distintas olefinas con el tamaño de los poros del material. La cantidad producida de olefinas C4 es menor cuando la reacción se cataliza con SAPO-35 o SAPO-56, dado su menor tamaño de poro, y va aumentando paulatinamente al aumentar el diámetro de poro del material seleccionado como catalizador en cada caso (Fig.8.45). La selectividad a etileno, como cabe esperar, evoluciona de manera contraria, obteniéndose una mayor proporción de etileno en los materiales con menor diámetro de poro.

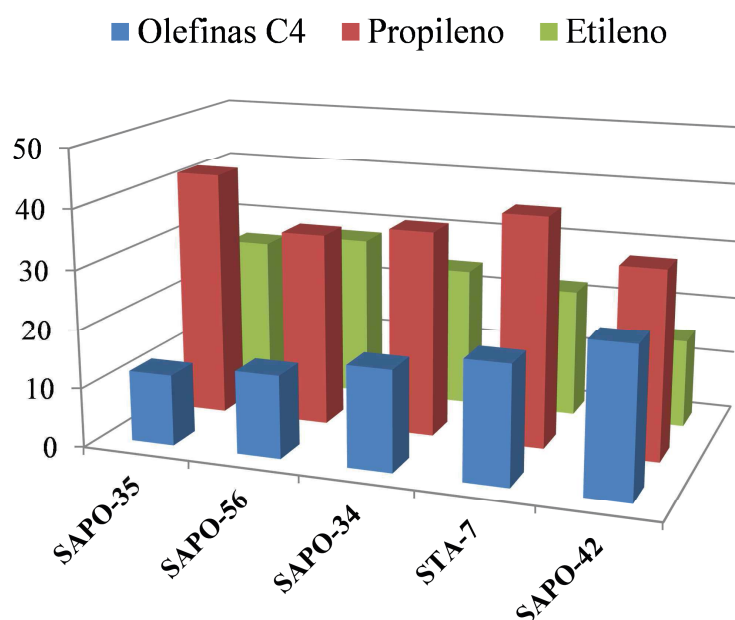


Figura 8.45. Conversión de oxigenados como función del tiempo de reacción utilizando como catalizadores SAPO-35, SAPO-56, STA-7, SAPO-42 y SAPO-34. Condiciones de reacción: 400°C, WHSV=0.35h⁻¹.

8.3. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO

Se ha estudiado el comportamiento catalítico y la desactivación de cuatro materiales SAPO de poro pequeño y con cavidades en el proceso MTO a 400°C para correlacionar el tipo de actividad catalítica con su estructura cristalina. Es decir, la influencia de la topología por sí misma en el comportamiento catalítico de los

materiales. Entre los SAPO estudiados se han detectado importantes diferencias en cuanto a su comportamiento. Para elucidar el origen de esas diferencias, se llevó a cabo un estudio simultáneo de los productos de reacción y de los compuestos orgánicos retenidos en el interior de la estructura de los materiales inorgánicos. Como era de esperar dado su tipo de estructura y su composición química, los principales productos fueron, en todos los casos, olefinas de cadena corta. Aun así, aquellos materiales con un mayor diámetro de poro produjeron una mayor cantidad de compuestos de mayor tamaño como olefinas C4 o compuestos C5 y C6.

En el interior del SAPO-35 no se encontraron compuestos pesados, pero sí moléculas de tipo alcanos ramificados que fueron suficientemente voluminosas como para bloquear la estructura bidireccional del SAPO-35 provocando su temprana desactivación. Las grandes cavidades *af* del SAPO-56 posibilitan la formación de grandes compuestos aromáticos en su interior. Además, los estrechos canales de dicho material dificultan la difusión de los productos de reacción, facilitando su evolución hacia moléculas de mayor tamaño y favoreciendo la formación de los poliaromáticos que las cajas son capaces de albergar. Dicha combinación causa la prematura desactivación del SAPO-56 y su elevada selectividad a propano, gas resultante de la formación de los citados compuestos aromáticos. Los poros más anchos del STA-7, en combinación con sus cavidades más pequeñas que las del SAPO-56, facilitan la difusión de los productos de reacción, retardando, de ese modo, la desactivación de dicho catalizador. Finalmente, se encontró que el SAPO-42 sufre un tipo de desactivación distinta. Esta conclusión se saca a la vista de la curva de desactivación de dicho material y de su distribución de productos, característicos de los catalizadores desactivados, en este proceso, por incorporación de productos, y no de metanol, a los núcleos de coque interno retenidos en el interior de la estructura porosa.

Así, como conclusión general, podría decirse que la forma y el tamaño de las cavidades y los canales de los materiales estudiados en este capítulo controlan la estabilidad y selectividad de dichos materiales como catalizadores en el proceso MTO. El estudio llevado a cabo en el capítulo es de utilidad para el futuro diseño y preparación de catalizadores SAPO con propiedades mejoradas en el proceso.

8.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Bjørgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 30-44.
- [2] M. Bjørgen, U. Olsbye, D. Petersen, S. Kolboe, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 1-10.

- [3] U. Olsbye, M. Bjørgen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, S. Kolboe, *Catalysis Today* 106 (2005) 108-111.
- [4] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga, U. Olsbye, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 195-207.
- [5] J.W. Park, J.Y. Lee, K.S. Kim, S.B. Hong, G. Seo, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 36-44.
- [6] J.W. Park, G. Seo, *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 180-188.
- [7] G. Seo, J.-H. Kim, H.-G. Jang, *Catalysis Surveys from Asia* 17 (2013) 103-118.
- [8] T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, *Journal of Catalysis* 308 (2013) 122-130.
- [9] D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 239-250.
- [10] F.L. Bleken, T.V.W. Janssens, S. Svelle, U. Olsbye, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 190-198.
- [11] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012) 5810-5831.
- [12] S. Teketel, L.F. Lundegaard, W. Skistad, S.M. Chavan, U. Olsbye, K.P. Lillerud, P. Beato, S. Svelle, *Journal of Catalysis* 327 (2015) 22-32.
- [13] A. Galadima, O. Muraza, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54 (2015) 4891-4905.
- [14] M. Deimund, J. Schmidt, M. Davis, *Topics in Catalysis* 58 (2015) 416-423.
- [15] L. Wu, E.J.M. Hensen, *Catalysis Today* 235 (2014) 160-168.
- [16] X. Li, Q. Sun, Y. Li, N. Wang, J. Lu, J. Yu, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (2014) 24935-24940.
- [17] J. Li, Y. Wei, G. Liu, Y. Qi, P. Tian, B. Li, Y. He, Z. Liu, *Catalysis Today* 171 (2011) 221-228.
- [18] Z.D. Zhu, M. Hartmann, L. Kevan, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 2781-2787.
- [19] S.T. Wilson, R.W. Broach, C.S. Blackwell, C.A. Bateman, N.K. McGuire, R.M. Kirchner, *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 125-137.
- [20] M.J. Maple, C.D. Williams, *Dalton Transactions* (2007) 4175-4181.
- [21] K.K. Matthias Thommes, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry* 87 (2015) 1051-1069.
- [22] M. Castro, R. Garcia, S.J. Warrender, A.M.Z. Slawin, P.A. Wright, P.A. Cox, A. Fecant, C. Mellot-Draznieks, N. Bats, *Chemical Communications* (2007) 3470-3472.
- [23] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [24] D. Xi, Q. Sun, X. Chen, N. Wang, J. Yu, *Chemical Communications* 51 (2015) 11987-11989.
- [25] L. Zhou, T. Lu, J. Xu, M. Chen, C. Zhang, C. Chen, X. Yang, J. Xu, *Microporous and Mesoporous Materials* 161 (2012) 76-83.

- [26] R. Srivastava, M. Choi, R. Ryoo, *Chemical Communications* (2006) 4489-4491.
- [27] T. Alvaro-Munoz, E. Sastre, C. Marquez-Alvarez, *Catalysis Science & Technology* 4 (2014) 4330-4339.
- [28] Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, Y. Tang, *Microporous and Mesoporous Materials* 119 (2009) 306-314.
- [29] D. Chen, K. Moljord, T. Fuglerud, A. Holmen, *Microporous and Mesoporous Materials* 29 (1999) 191-203.
- [30] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, *Chemistry of Materials* 11 (1999) 882-895.
- [31] B. Wichterlová, Z. Tvarůžková, Z. Sobalík, P. Sarv, *Microporous and Mesoporous Materials* 24 (1998) 223.
- [32] O. Bortnovsky, P. Sazama, B. Wichterlova, *Applied Catalysis A: General* 287 (2005) 203-213.
- [33] T. Álvaro-Muñoz, C. Márquez-Álvarez, E. Sastre, *Catalysis Today* 179 (2012) 27-34.

CAPÍTULO 9 / CHAPTER 9

Conclusiones/ Conclusions

“Una vez que la tormenta termine, no recordarás cómo lo lograste, cómo sobreviviste. Ni siquiera estarás seguro si la tormenta terminó realmente. Pero una cosa sí es segura.

Cuando sales de la tormenta no serás la misma persona que entró en ella.

De eso se trata la tormenta”

Hakuri Murakami.

CONCLUSIONES

Del trabajo llevado a cabo sobre la síntesis y caracterización de materiales silicoaluminofosfato de poro pequeño, de tipo SAPO-35, SAPO-42, STA-7 y SAPO-56, y su evaluación como catalizadores en la reacción de conversión de metanol a olefinas se puede concluir que:

- La variación en las condiciones empleadas para la preparación de SAPO-35: cambios en el tiempo de síntesis, el método de calefacción o las fuentes de silicio y aluminio empleadas, tiene un efecto en las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos. Así mismo, mediante cambios en la composición de los geles de síntesis es posible controlar la cantidad de silicio que se incorpora a la red y el mecanismo de sustitución por el que lo hace, modificando las propiedades ácidas y el comportamiento catalítico del silicoaluminofosfato. La fuente que resultó ser más útil para la obtención de SAPO-35 en un amplio rango de condiciones fue el hidróxido de aluminio. Así mismo, las mejores prestaciones catalíticas se obtuvieron con los materiales preparados en el horno de microondas, ya que en esas condiciones fue posible una notable reducción del tamaño cristalino, lo que implica una reducción de los caminos de difusión y un consiguiente aumento en el tiempo de vida media del catalizador.
- Es posible la preparación de SAPO-35 como fase cristalográficamente pura en presencia de diferentes aditivos potencialmente mesoporógenos en el gel de síntesis. En concreto se ha estudiado el empleo de nanoesferas de carbón, el biopolímero quitosano y el aminoazúcar glucosamina. Mientras que el quitosano no provocó cambios relevantes en las propiedades texturales del material, al incorporar carbón en los geles de síntesis sí se registra un notable aumento en la superficie no microporosa en los materiales finales, lo que, del mismo modo que lo hace la reducción en el tamaño cristalino, facilita la accesibilidad de los centros activos, causando un aumento en el tiempo de vida de los materiales SAPO-35 como catalizadores. La incorporación de glucosamina, por otra parte, lleva a una situación muy diferente. En lugar de tener un efecto generador de mesoporosidad, el aminoazúcar tiene un efecto de control del tamaño cristalino. Se postula que puede establecerse una interacción entre los grupos amino del aminoazúcar y la superficie hidrofílica del material inorgánico, por lo que los cristales de SAPO, durante su

formación, pueden quedar rodeados por derivados de glucosamina que actúan como una barrera bloqueando su crecimiento.

- Es posible la incorporación de Co(II) en los materiales, de manera que se obtengan redes con composición CoSAPO y estructura de tipo levinita. La incorporación de Co(II) en los material tiene una clara influencia en las propiedades de los mismos, ya que se registra una variación en el número de centros ácidos formados así como en la fortaleza de los mismos. Dicha variación está relacionada con la proporción Si/Co de los sólidos obtenidos. La variación de la acidez causada, provoca cambios en el comportamiento catalítico de los sólidos, teniendo especial relevancia el distinto patrón de desactivación que siguen los materiales CoSAPO-35 en relación con los SAPO-35.
- Además de en el SAPO-35, también es posible controlar, por modificación de la composición del gel de síntesis, la incorporación de silicio en la red AlPO_4 en materiales de tipo STA-7 y SAPO-42. De los estudios llevados a cabo con catalizadores SAPO de distinta topología y propiedades fisicoquímicas similares se puede concluir que pequeñas diferencias estructurales implican grandes cambios de comportamiento. Tanto la selectividad como el tiempo de vida de los catalizadores vienen marcados por la forma y las dimensiones de los canales y cavidades. De esa manera, los poros de mayor tamaño del SAPO-42 y el STA-7 permiten la difusión de moléculas más pesadas. Los canales más estrechos del SAPO-35 y el SAPO-56 hacen que la selectividad quede dirigida a productos menos voluminosos. Además, el hecho de que el SAPO-35 presente un sistema de canales bidireccional acelera su desactivación, mientras que la combinación de grandes cavidades y canales estrechos del SAPO-56 hace que se formen rápidamente moléculas de gran tamaño que causan una prematura desactivación del catalizador.

De manera general, de los experimentos llevados a cabo en la tesis puede concluirse que: aunque no se ha alcanzado el nivel de estabilidad del SAPO-34, es posible la mejora de las prestaciones de materiales SAPO con distinta topología como catalizadores en el proceso MTO por optimización de sus condiciones de síntesis. Así mismo, la estructura de los materiales empleados como catalizadores tiene una clara influencia en su comportamiento, modificándose tanto la estabilidad como la selectividad a distintos productos al cambiar la estructura empleada. La variación de

selectividad resulta especialmente interesante a la hora contar con herramientas para adaptar la producción de las distintas olefinas a los requerimientos de la industria en cada momento.

CONCLUSIONS

As a result of the work carried out on the synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-35, SAPO-42, STA-7 and SAPO-56 small pore silicoaluminophosphates, the following conclusions can be highlighted:

- Physicochemical properties of SAPO-35 materials can be modified by varying the synthesis experimental conditions. Crystallization time and temperature, the kind of heating (conventional oven or microwave oven) as well as the silicon or aluminum sources employed to prepare the synthesis gel, have a significant influence on the physicochemical properties of the obtained solid material. In the same manner, modifying the gel composition will lead to control the amount of silicon incorporated to the framework and the kind of substitution mechanism of the silicon atoms. Among the different aluminum sources tested, using aluminum hydroxide it was possible to obtain pure SAPO-35 in a wider range of synthesis conditions. Samples prepared by microwave assisted synthesis showed the best catalytic performance. This can be attributed to the smaller crystal size which allows the rapid diffusion of the products to the reaction media, avoiding subsequent transformations of the olefins to heavier products that may cause the deactivation of the catalyst.
- By adding mesopore agents such as carbon black, chitosan or glucosamine to the synthesis gel, the accessibility to the acid sites of SAPO-35 materials may be facilitated. While chitosan did not cause remarkable changes in the textural properties of SAPO-35 materials, the addition of carbon black provoked an increase in the non-microporous surface of the mentioned catalyst, thus facilitating the accessibility to the acid sites and causing an increase in the life time of SAPO-35. On the other hand, the addition of glucosamine to the synthesis gels drove to a different result. Instead of working as mesopore agent, crystal growth modifier effect of glucosamine on SAPO-35 has been found. It can be postulated that glucosamine molecules present in the synthesis gel can interact with hydrophilic SAPO-35 nuclei, acting as a fence that inhibits their growth, thus favoring the formation of smaller crystals.
- Co(II) has been incorporated in the zeolitic framework, obtaining CoSAPO materials with levine topology. The presence of this dopant strongly

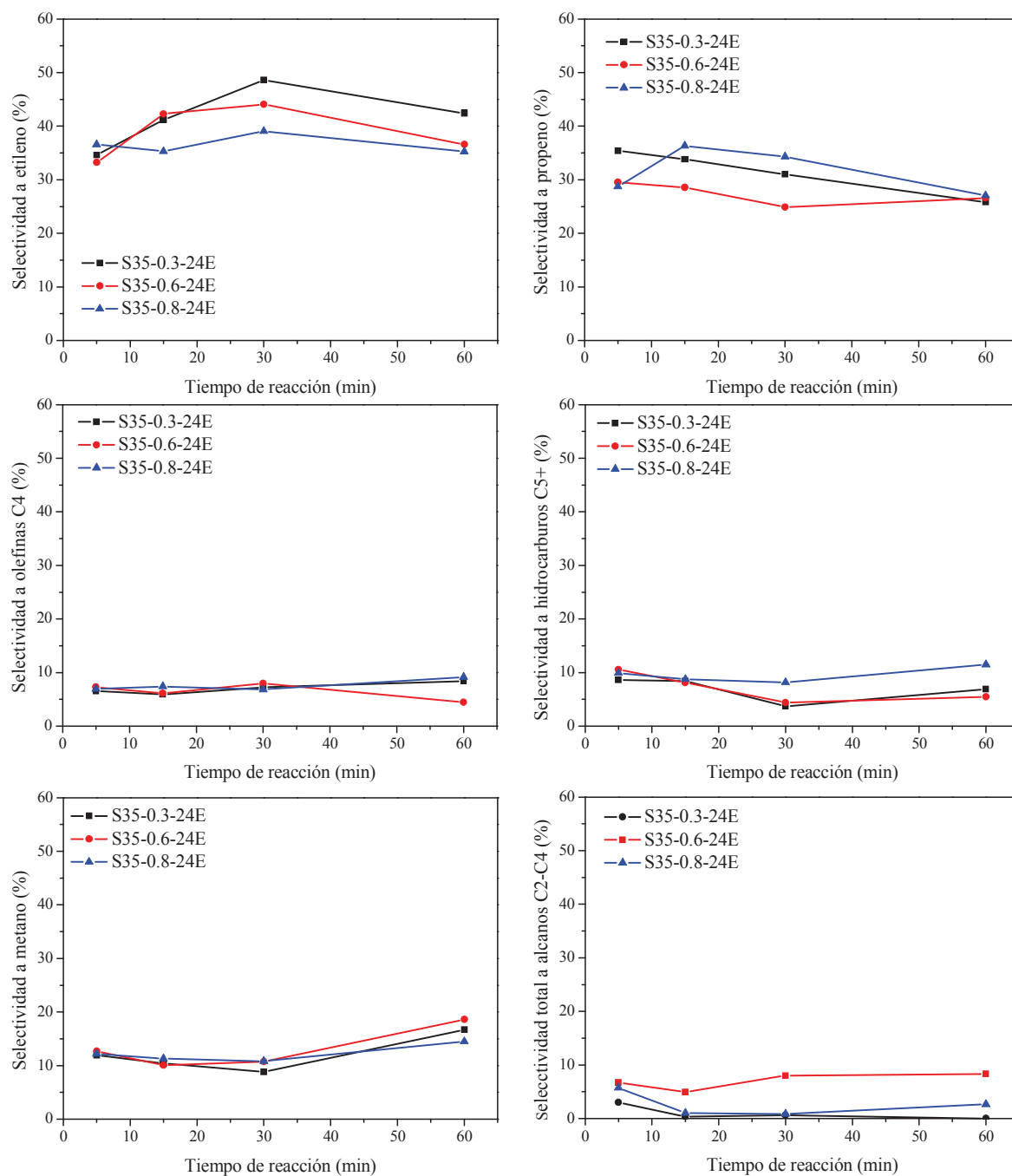
influences the catalyst properties, as it cause a variation in the number of acid sites and their acid strength. The acidity of the materials is related with the Si/Co ratio of the synthesized solids, and it causes variations in the catalytic performance. The changes caused by the incorporation of cobalt result in a slower deactivation of the catalysts under reaction conditions.

- From the studies performed over the four selected 8R, cage-like silicoaluminophosphate materials, large differences in catalytic behaviour have been detected depending of the topology of the catalyst employed. Both the selectivity and the life time of the catalysts are influenced by the size and the shape of the cages as well as by the pore diameter. All the catalysts displayed high selectivity to short chain olefins under reaction conditions, but those with wider pores (STA-7 and SAPO-42) showed higher selectivity to larger compounds as butenes or C5 and C6 hydrocarbons, as they can diffuse through the catalyst pores. SAPO-35 rapid deactivation is related with its bidirectional channels system. Large cages of SAPO-56 allow the formation of heavy molecules inside the catalyst. On the other hand, narrow pores hinder the diffusion of reaction products facilitating their evolution to larger molecules, thus causing a premature deactivation. In conclusion, the size and shape of channels and cages are demonstrated to be influencing the stability and selectivity of SAPO catalysts in MTO process, which is important in order to design new catalyst with improved properties.

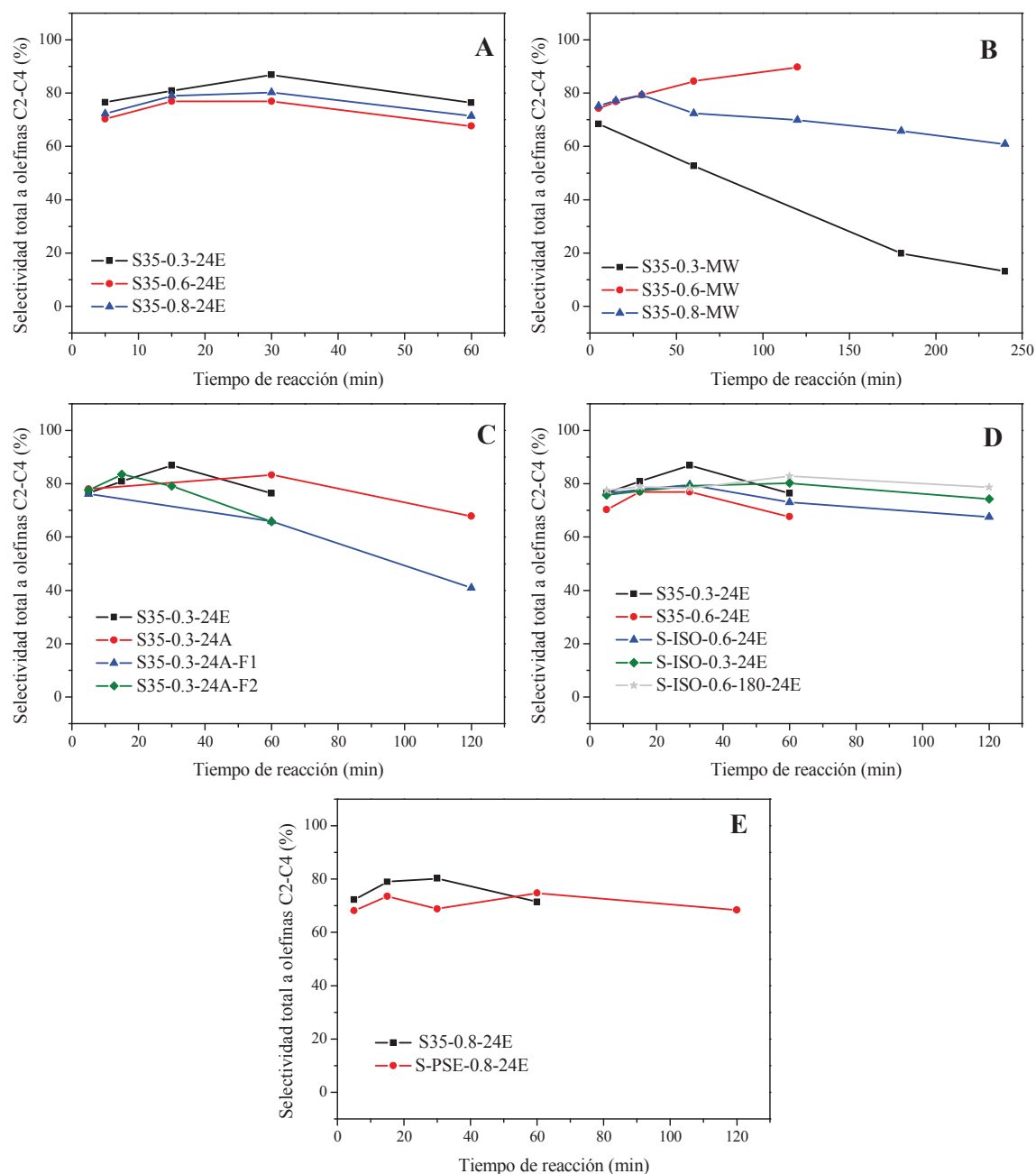
As a general conclusion, it can be remarked that even though it has not been reached the high stability of SAPO-34 catalysts over the silicoaluminophosphates selected for the study, it is possible to improve the SAPO catalyst performance in MTO process by synthesis modifications. In addition to that, the structure of the zeolitic catalyst clearly influences their behavior, affecting both to the life time and the product distribution. The variation of the selectivity can be considered especially interesting, as it can be useful to choose a catalyst in order to adapt the production to the industrial requirements.

ANEXO

ANEXO CAPÍTULO 4

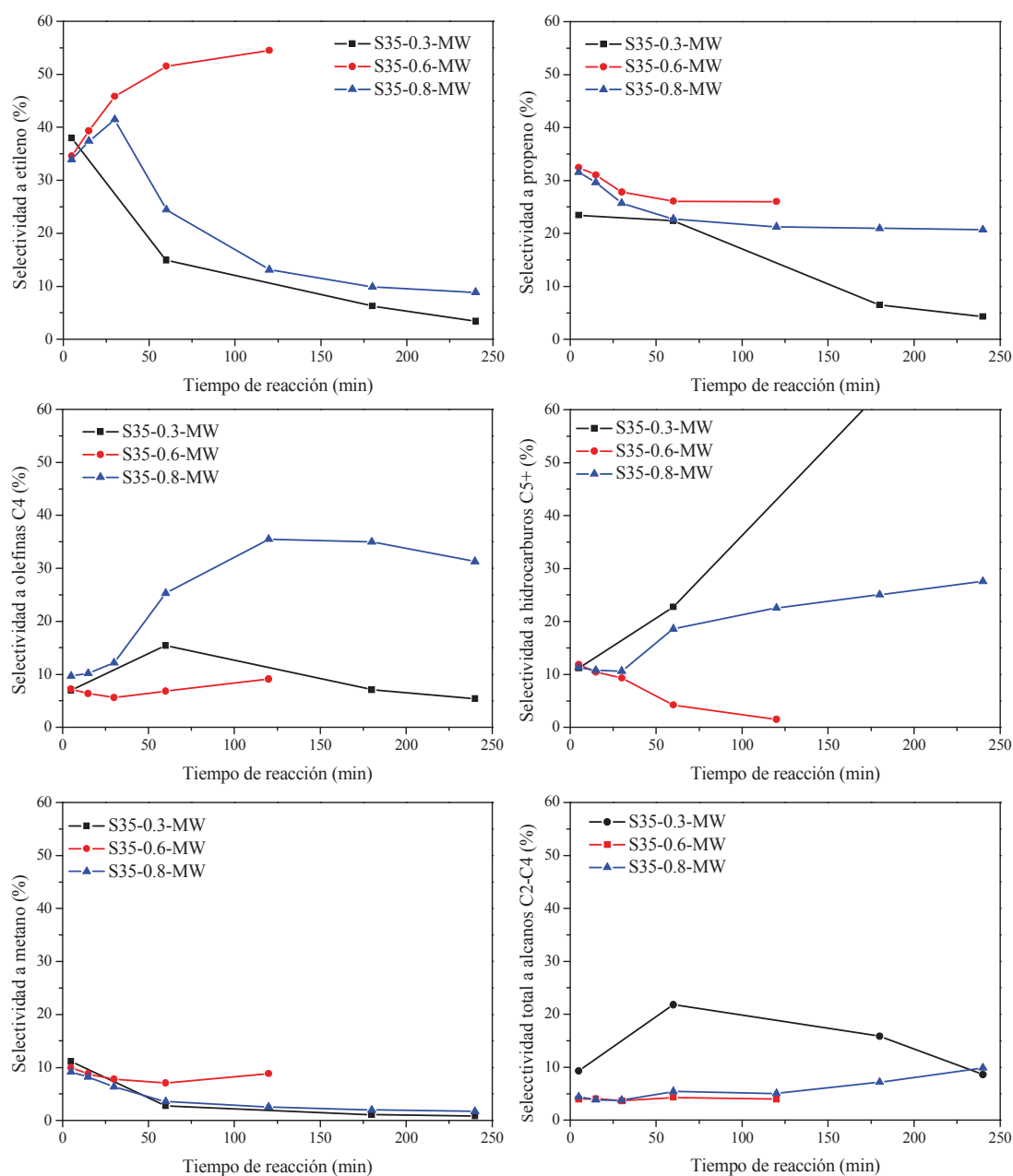


Anexo 4.1. Selectividad a los distintos productos de reacción vs tiempo de reacción para los catalizadores SAPO-35 preparados con hidróxido de aluminio y aerosil seleccionados para su estudio catalítico.

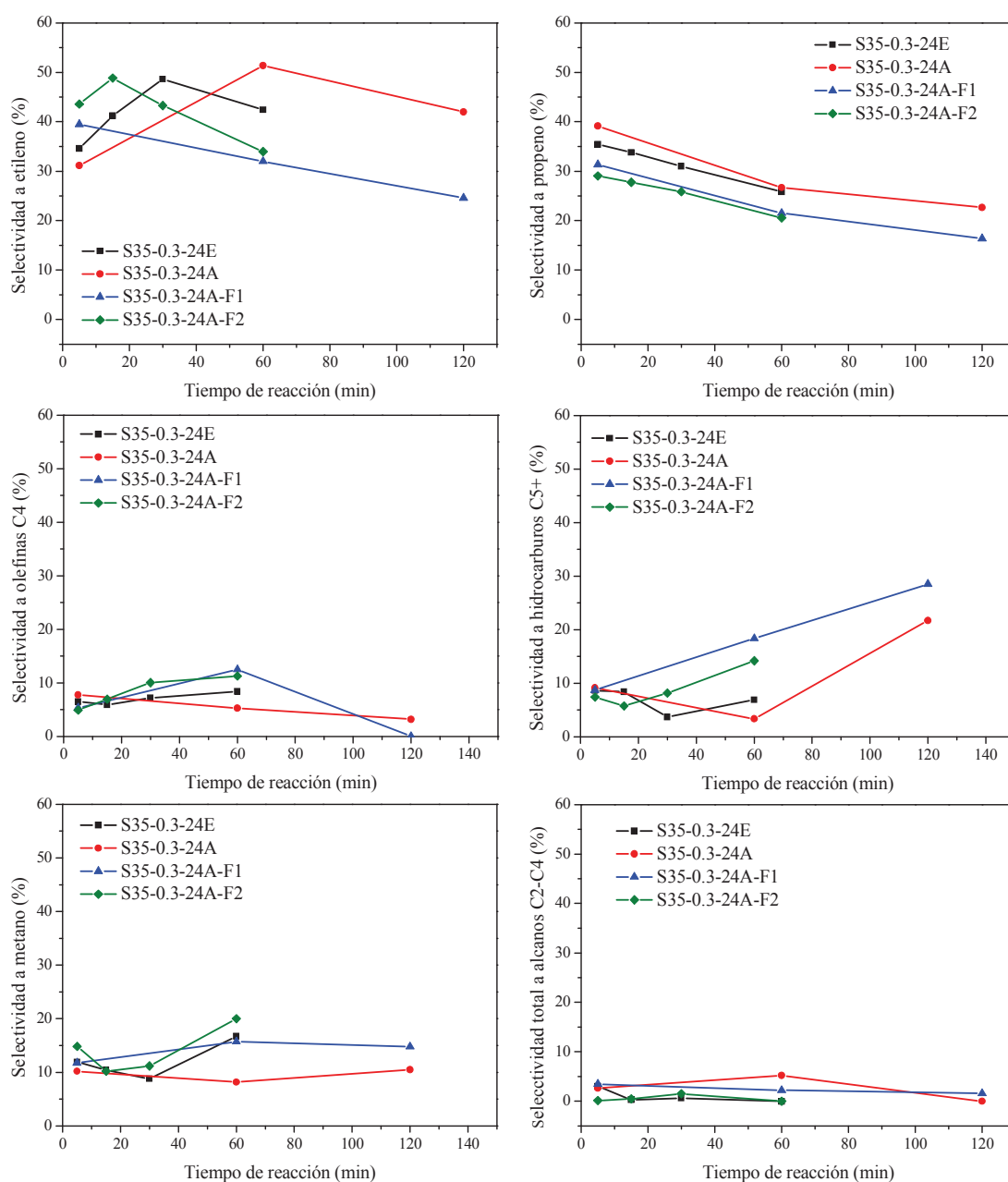


Anexo 4.2. Selectividad a olefinas C2-C4 vs tiempo de reacción para los catalizadores SAPO-35 seleccionados para su estudio catalítico.

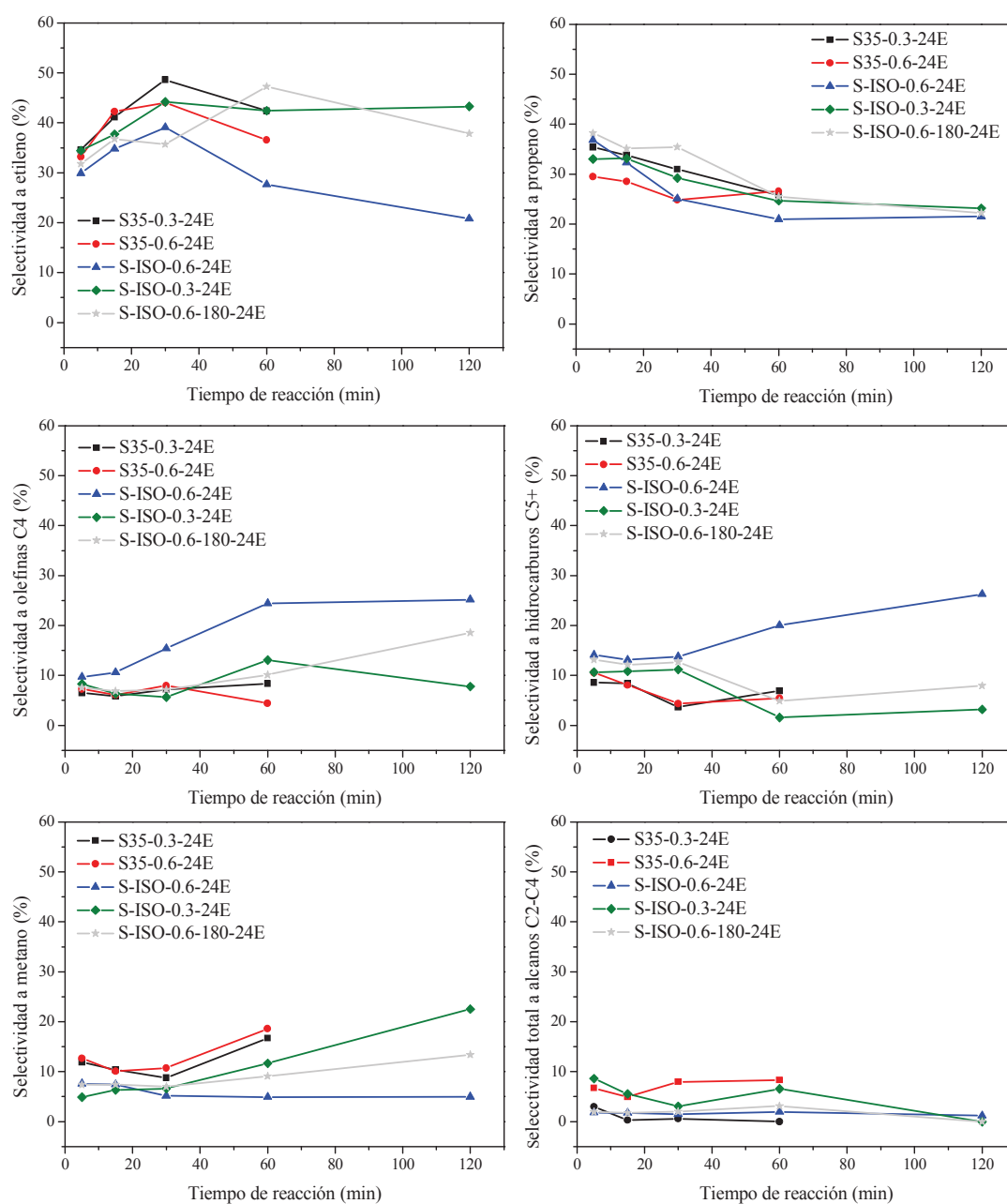
A: Muestras preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en la estufa. **B:** Muestras preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en el microondas. **C:** Muestras obtenidas de la separación física de los cristales. **D:** Catalizadores SAPO-35 preparados con isopropóxido de aluminio y Lúdox. **E:** Catalizador preparado con pseudoboehmita. En D y E se han incluido además los resultados correspondientes a las muestras equivalentes sintetizadas con hidróxido de aluminio y aerosil para facilitar la comparación.



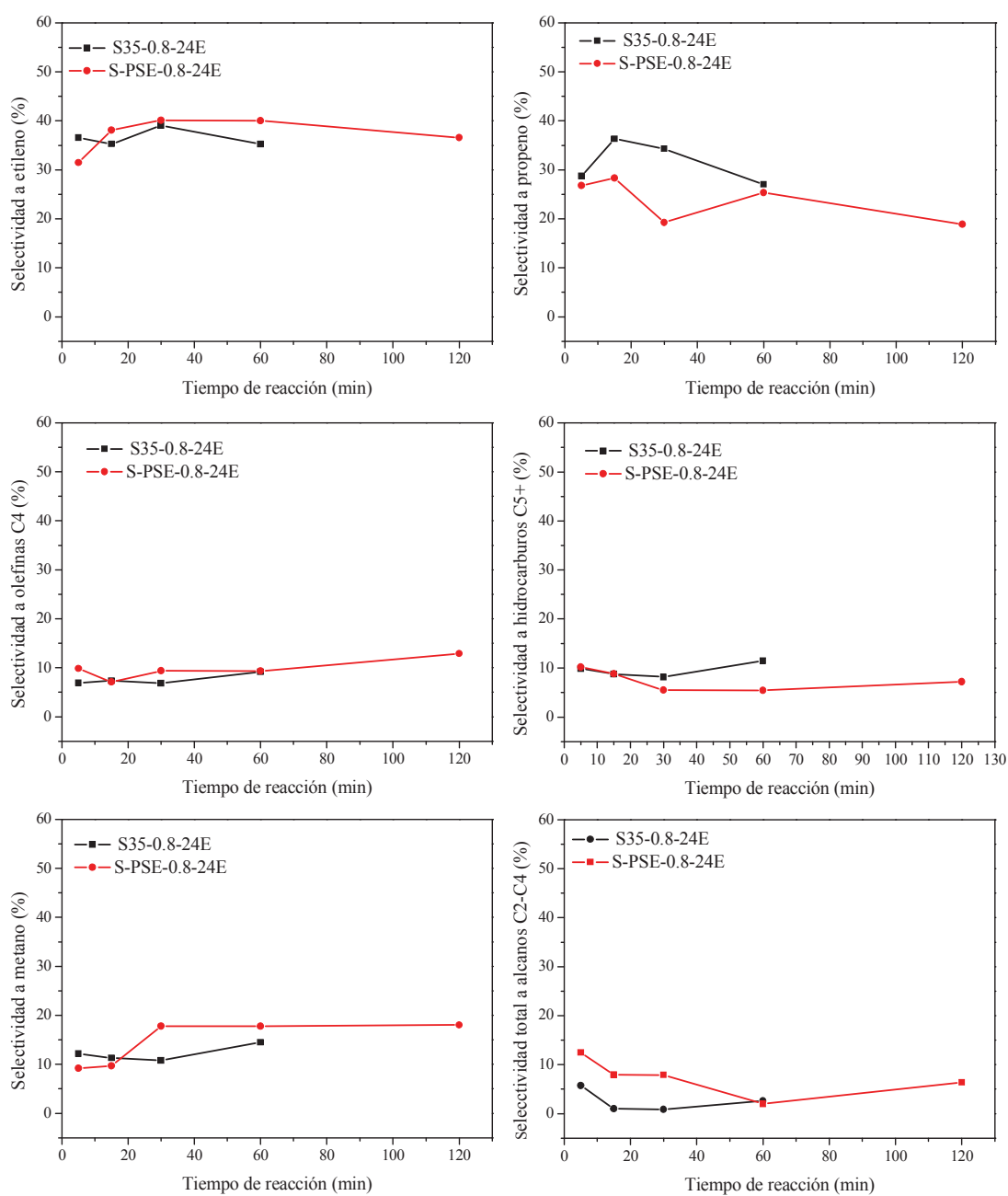
Anexo 4.3. Selectividad obtenida a los distintos productos con las muestras SAPO-35 preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil en el microondas.



Anexo 4.4. Selectividad obtenida a los distintos productos con las muestras SAPO-35 preparadas con hidróxido de aluminio y aerosil y separadas por morfología.

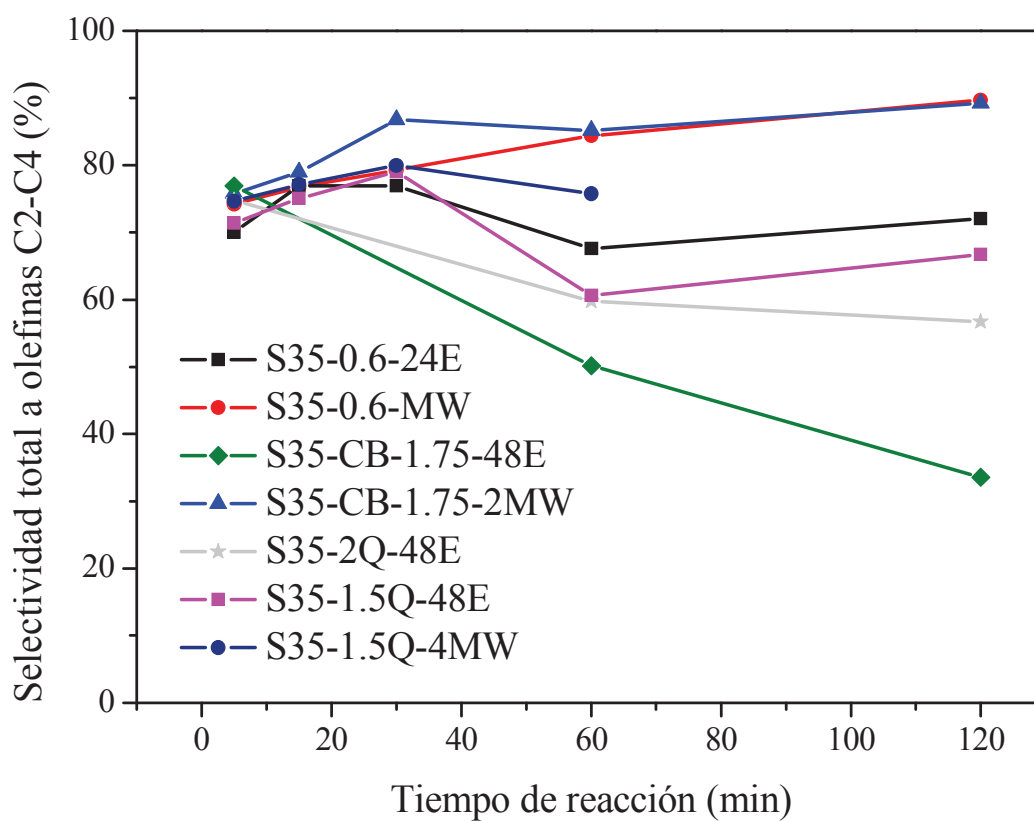


Anexo 4.5. Selectividad obtenida a los distintos productos con las muestras SAPO-35 preparadas con isopropóxido de aluminio y Lúdox. Se han incluido además los resultados correspondientes a las muestras equivalentes sintetizadas con hidróxido de aluminio y aerosil para facilitar la comparación.

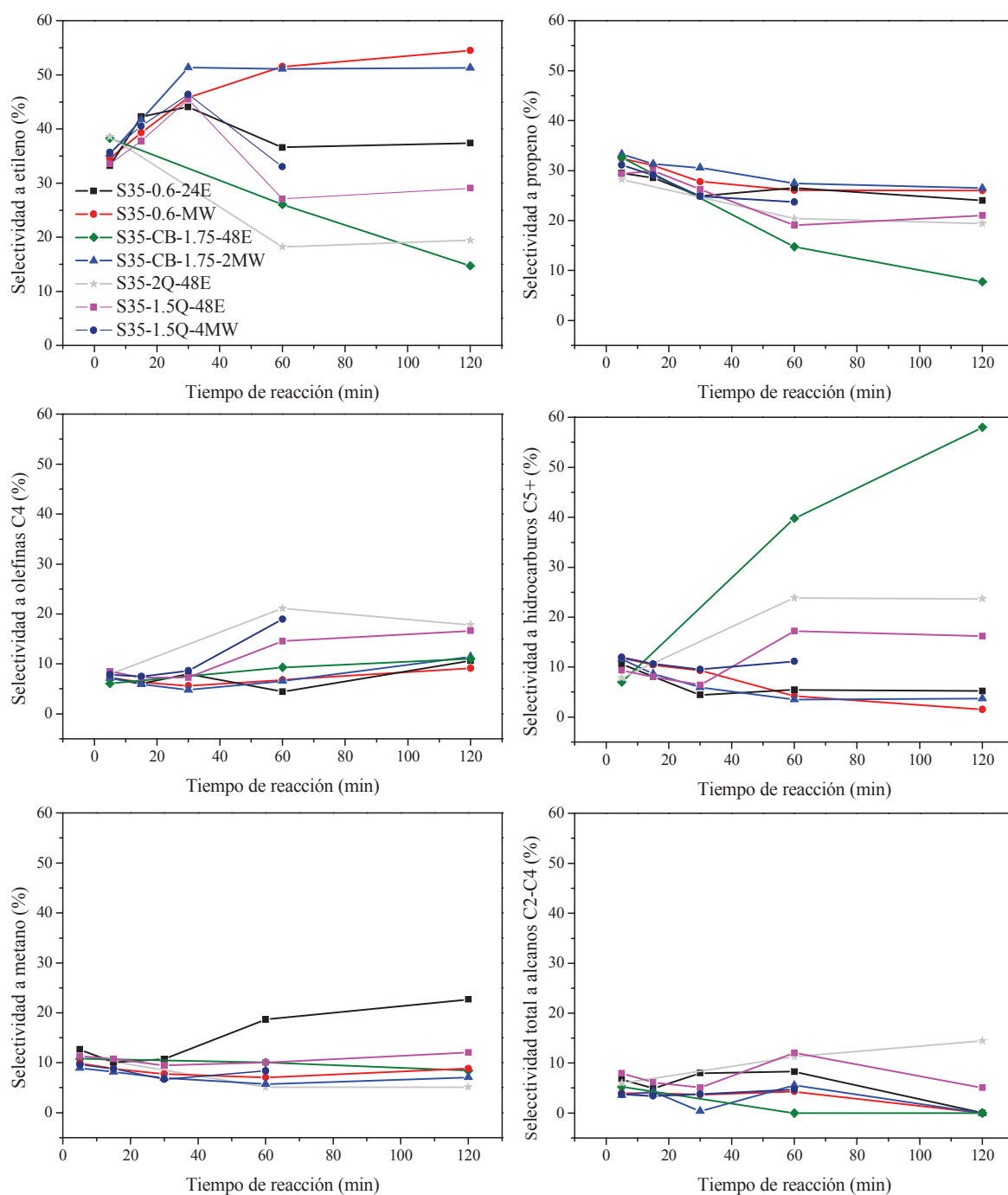


Anexo 4.6. Selectividad obtenida a los distintos productos con la muestra SAPO-35 preparada con pseudoboehmita y aerosil. Se han incluido además los resultados correspondientes a la muestra equivalente sintetizada con hidróxido de aluminio y aerosil para facilitar la comparación.

ANEXO CAPÍTULO 5

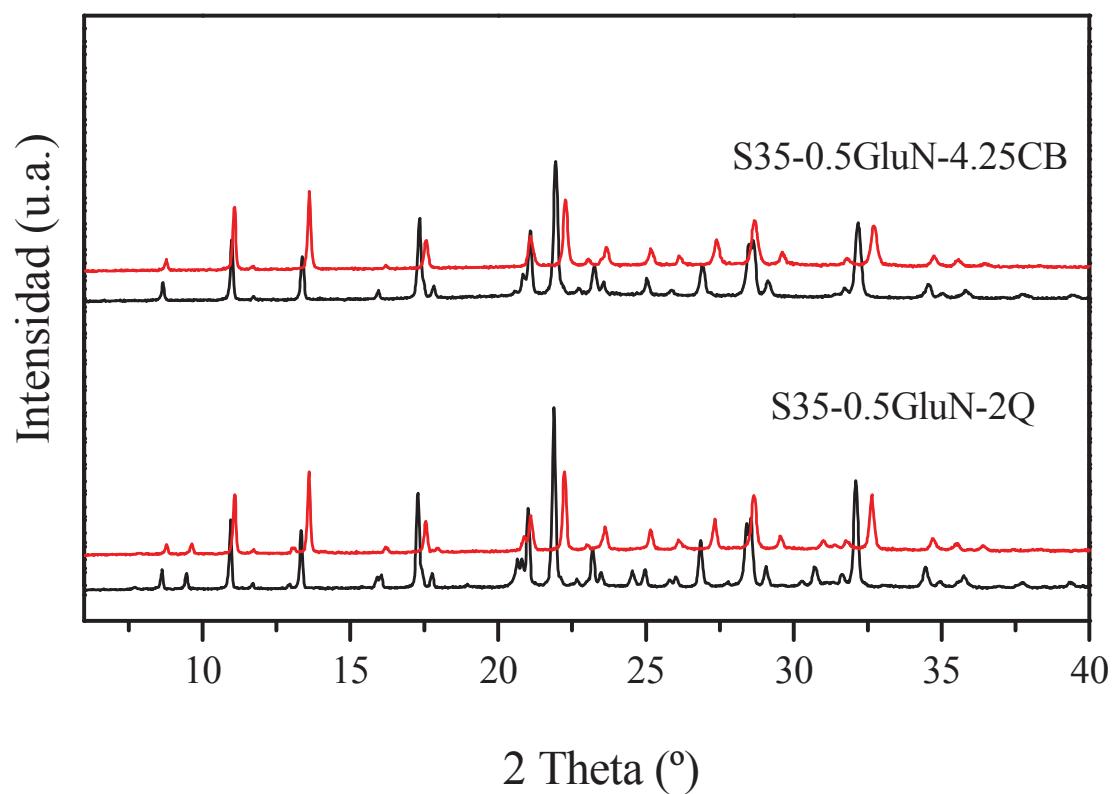


Anexo 5.1. Selectividad a olefinas ligeras en función del tiempo en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35 referencia y los preparados con agentes generadores de mesoporosidad. Condiciones experimentales: $\text{WHSV} = 1.2\text{h}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$, masa de catalizador = 1.0g

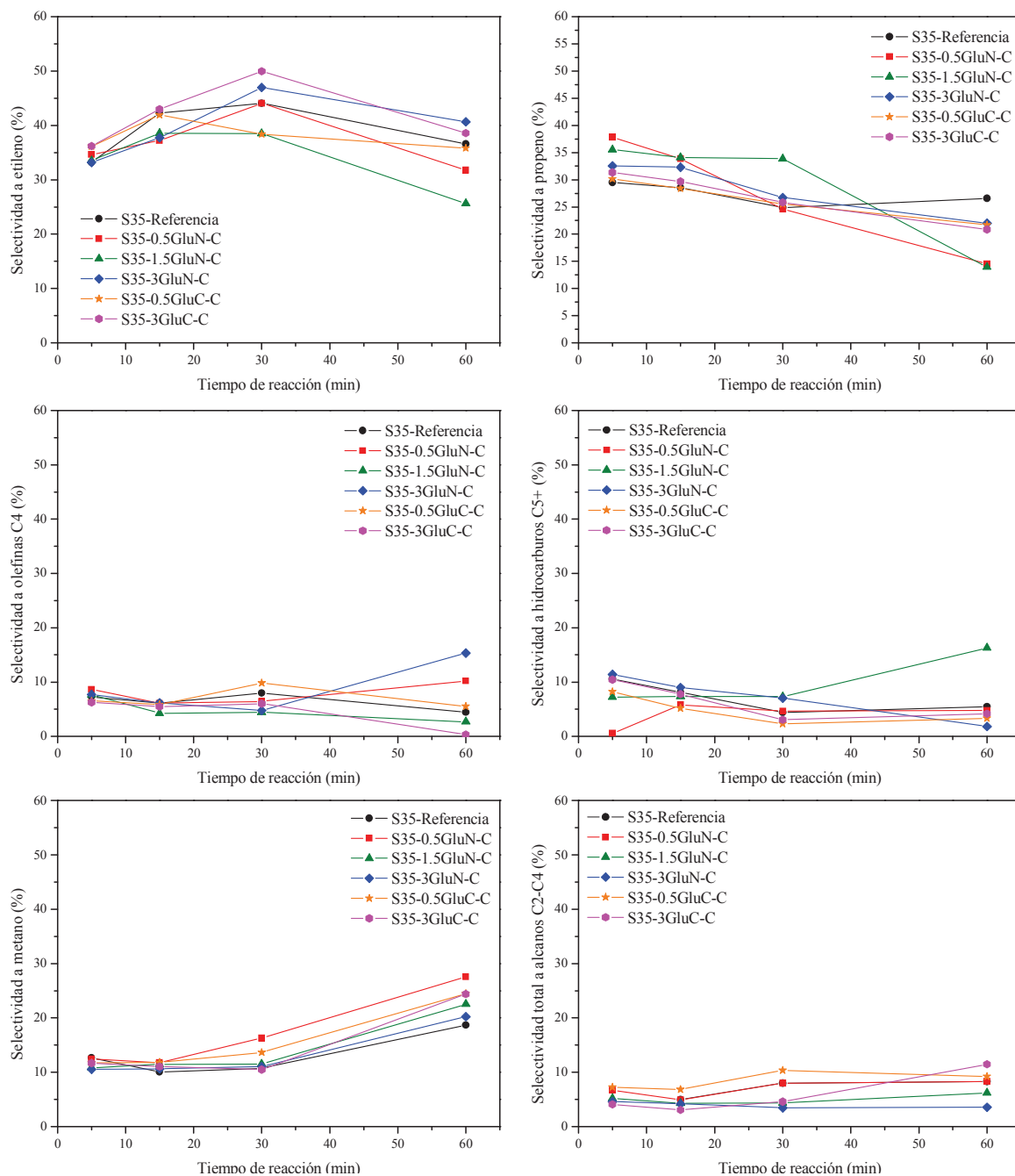


Anexo 5.2. Selectividad a los distintos productos de reacción vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35 referencia y los preparados con agentes generadores de mesoporosidad. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^{\circ}\text{C}$, masa de catalizador=1.0g

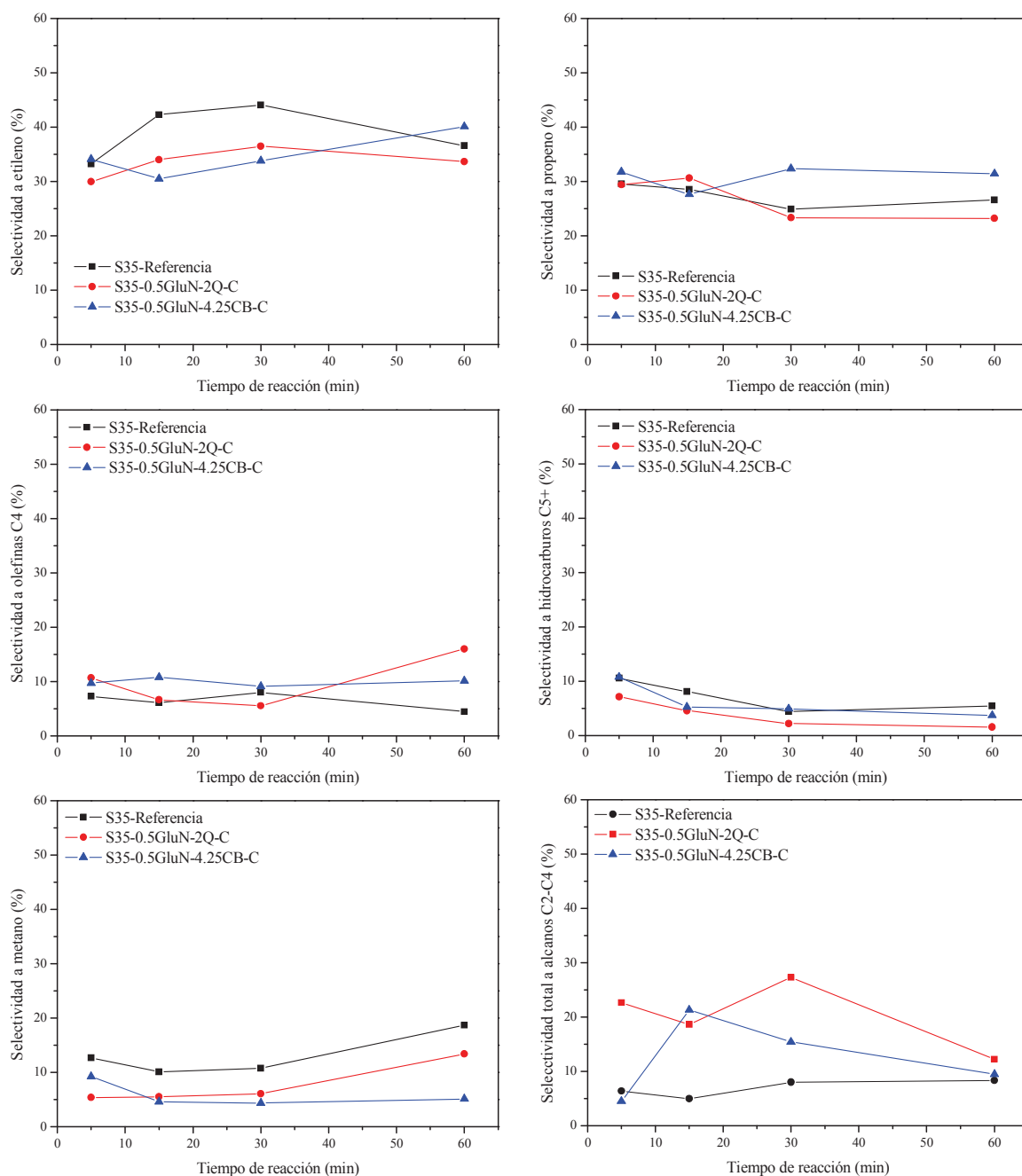
ANEXO CAPÍTULO 6



Anexo.6.1. Difractogramas de rayos X de las muestras de SAPO-35 preparadas con 0.5% de glucosamina y otro aditivo generador de mesoporosidad. Se representan en color negro los difractogramas de las muestras sin calcinar y en rojo los de las muestras calcinadas.

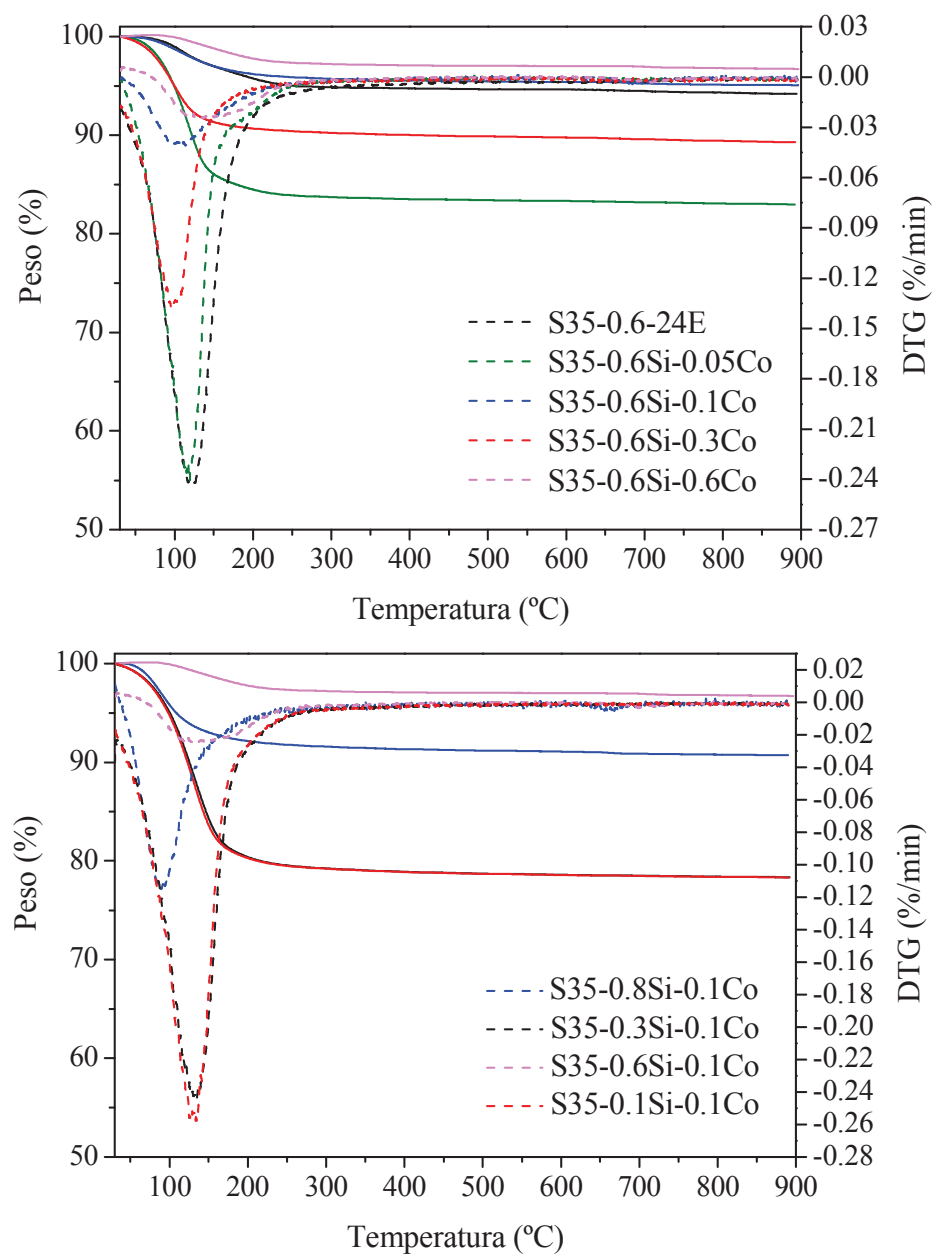


Anexo.6.2. Selectividad a los distintos productos de reacción vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35 preparados con glucosa y glucosamina. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^\circ\text{C}$, masa de catalizador=1.0g



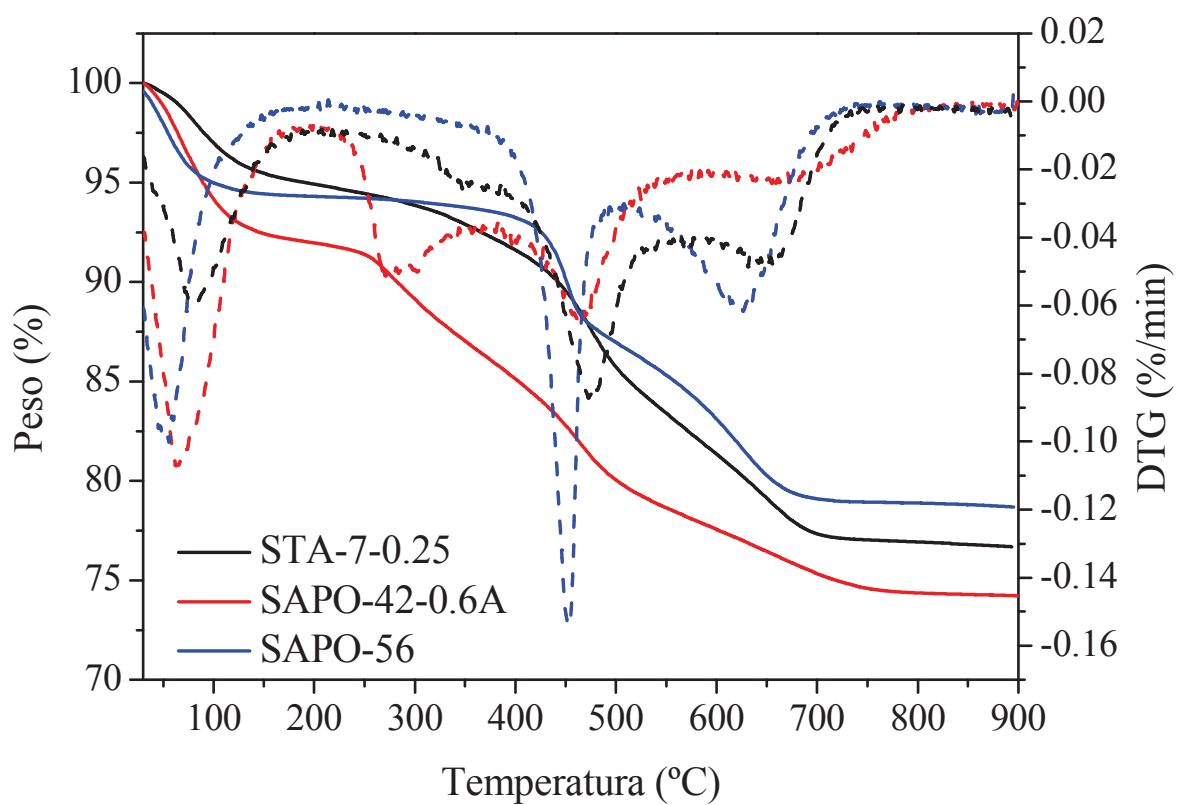
Anexo 6.3. Selectividad a los distintos productos de reacción vs tiempo de reacción en la reacción MTO con los catalizadores SAPO-35 preparados con 0.5% de glucosamina y otro aditivo generador de mesoporosidad. Condiciones experimentales: WHSV= 1.2h^{-1} , $T=400^{\circ}\text{C}$, masa de catalizador=1.0g

ANEXO CAPÍTULO 7

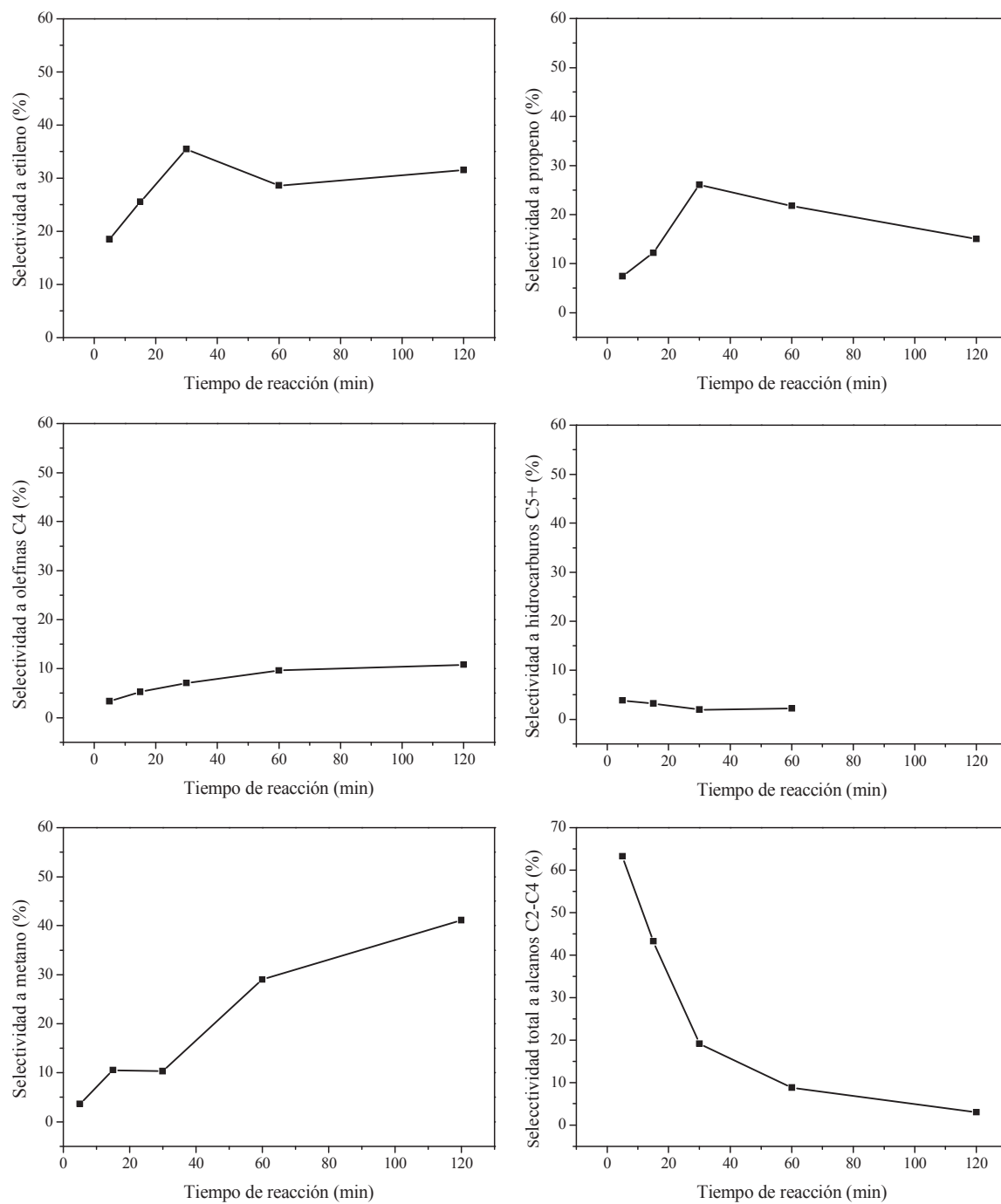


Anexo 7.1. Termogramas de las muestras CoSAPO-35 después de su calcinación.

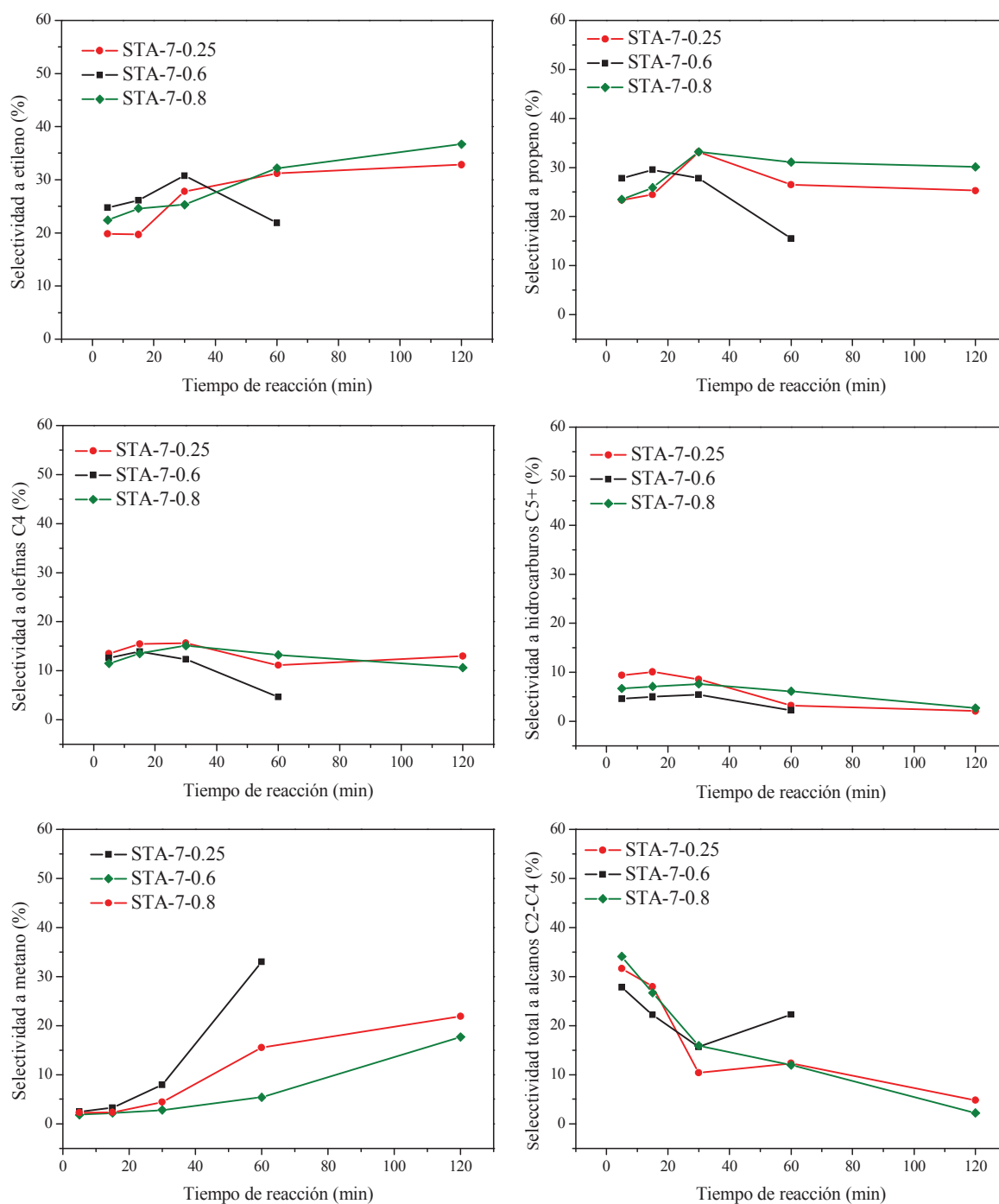
ANEXO CAPÍTULO 8



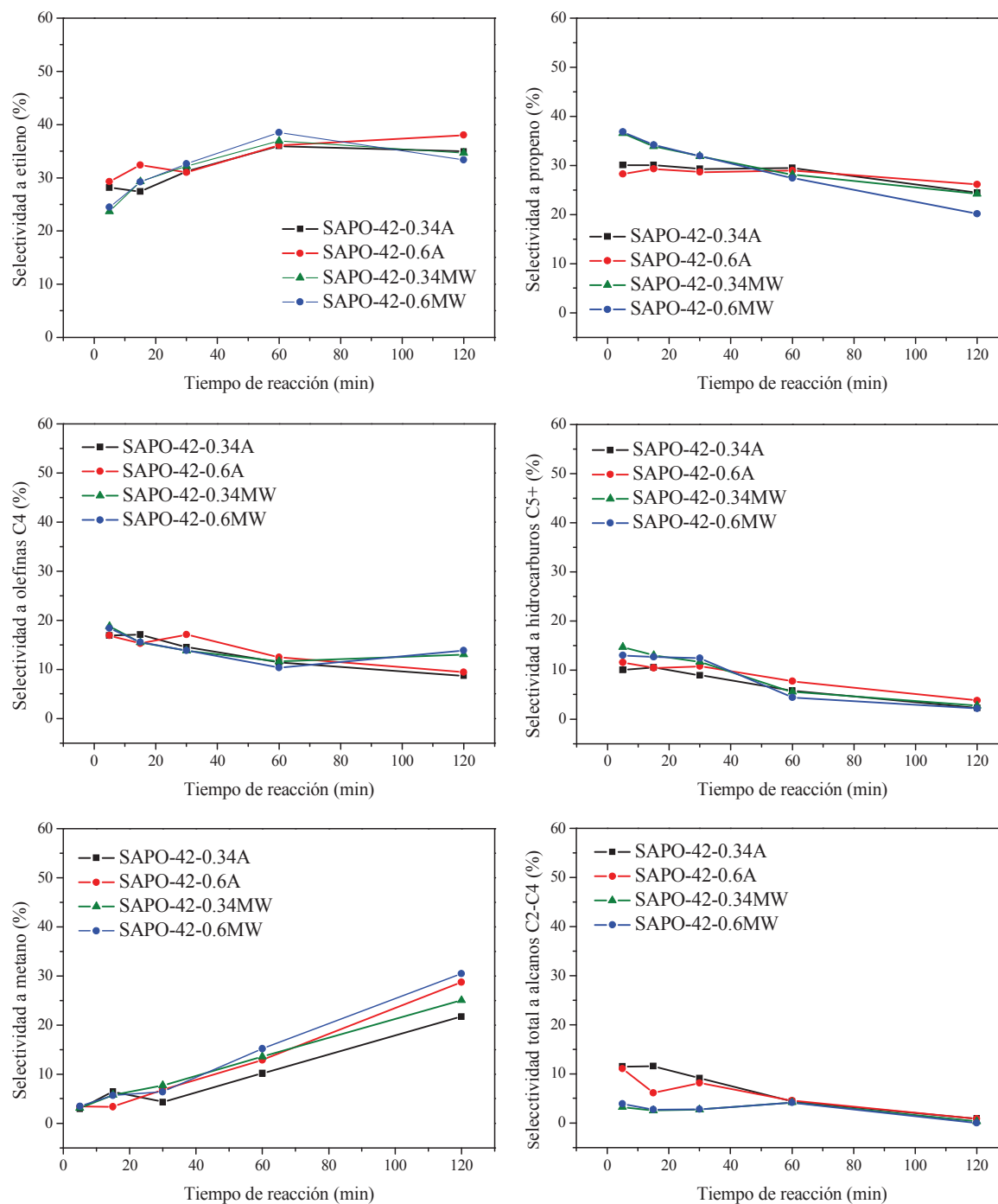
Anexo 8.1. Termogramas de las muestras SAPO con distinta topología antes y después de su calcinación.



Anexo 8.2. Selectividad obtenida a los distintos productos con la muestra de SAPO-56



Anexo 8.3. Selectividad obtenida a los distintos productos con las muestras de STA-7



Anexo 8.4. Selectividad obtenida a los distintos productos con las muestras SAPO-42